N° d'ordre 269 Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André BRIGUET
Agrégé des Sciences Physiques

RELAXATION EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE HAUTE RESOLUTION

APPLICATION A L'ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES EN MILIEU LIQUIDE

Soutenue le 16 Septembre 1974, devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN	Président
P. GRIVET	Examinateurs
G. RAOULT	
G.-J. BENE	
J. DELMAU	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1974

N° d'ordre 269 Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André BRIGUET

Agrégé des Sciences Physiques

RELAXATION EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE HAUTE RESOLUTION

APPLICATION A L'ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES EN MILIEU LIQUIDE

Soutenue le 16 Septembre 1974, devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN	Président
P. GRIVET	Examinateurs
G. RAOULT	
G.-J. BENE	
J. DELMAU	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : Mr P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : Mr le Pr J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : Mr le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U.E.R. de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : Mr le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : Mr J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

Ce travail a été effectué dans la section de Spectroscopie Hertzienne du Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude Bernard LYON I.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN pour l'enrichissement que m'a apporté son enseignement, la chaleur de son accueil, et l'honneur qu'il me fait de présider mon Jury de Thèse.

Malgré ses lourdes occupations, Monsieur le Professeur P. GRIVET a accepté de juger ce travail. Je le prie d'agréer l'expression de mes remerciements les plus vifs.

Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur G. RAOULT qui a bien voulu sacrifier de son temps pour participer à mon Jury.

Dès le début des recherches en Résonance Magnétique Nucléaire effectuées dans notre Laboratoire, Monsieur le Professeur G.J. BENE s'est intéressé à nos expériences en champ élevé et nous lui devons de fructueux échanges. Le remerciant chaleureusement, je veux lui exprimer tout mon respect.

En dirigeant ce travail, Monsieur le Professeur J. DELMAU m'a soutenu de son expérience et guidé par ses conseils. J'ai pu mesurer combien m'a été précieuse l'aide constante qu'il m'a apportée sous toutes ses formes. Qu'il soit sûr de mon attachement sincère et dévoué.

C'est toujours avec grand plaisir que j'ai reçu les encouragements de Monsieur le Professeur A. ERBEIA et je le remercie de l'attention avec laquelle il a suivi mes recherches.

Je suis très sensible aux marques d'intérêt portées à cette Thèse par Monsieur le Professeur C. RUHLA, dont l'enseignement de formation continue qu'il dirige, m'a permis de concilier harmonieusement mes tâches d'enseignant et de chercheur.

Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié de la compétence de Jean-Claude DUPLAN dont l'amical dévouement ne s'est jamais démenti ; je le remercie de sa collaboration.

Mes remerciements vont aussi à mes camarades du Laboratoire, qui n'ont pas hésité à m'apporter leur aide. Je pense toutefois plus particulièrement à Danielle GRAVERON-DEMILLY qui s'est chargée des calculs et à Jean-Louis CULTY qui a réalisé plusieurs dispositifs électroniques.

Je ne saurais oublier la peine prise par Madame CHANUT lors de la dactylographie de ce texte, ni l'aide efficace déployée par Madame DAMMAN.

Enfin ma reconnaissance va à Madame GANGUET pour tout le soin qu'elle a apporté à l'impression de ce mémoire.

RELAXATION EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE HAUTE RÉSOLUTION

APPLICATION A L'ÉTUDE DES MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES EN MILIEU LIQUIDE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544714_0014

I N T R O D U C T I O N

Les transitions de résonance magnétique nucléaire sont induites entre niveaux Zeeman nucléaires par un champ radiofréquence ; appliqué entre deux niveaux ce même champ tend à en égaliser les populations. Dans le même temps, le système de spins tend à reprendre son état d'équilibre en cédant au milieu qui l'entoure l'excédent d'énergie qui lui a été apporté : les mécanismes qui permettent le retour à l'équilibre constituent les processus de relaxation.

La relaxation a pour origine les différentes interactions qui couplent le système de spins au milieu et l'efficacité d'un processus de relaxation donné dépend de son spectre de fréquence qui est conditionné par les mouvements moléculaires. C'est ainsi que dans un liquide, le champ local créé au niveau d'un noyau par l'ensemble des autres spins est modulé sur une courte échelle de temps même si en moyenne il est nul, et les composantes de son spectre situées au voisinage de la fréquence de Larmor des noyaux sont susceptibles d'induire des transitions de relaxation. De façon générale toute interaction donnant lieu à un champ fluctuant peut rentrer dans la gamme des mécanismes de relaxation. A partir de là, on conçoit que les études de relaxation puissent offrir une méthode de choix pour l'étude des mouvements moléculaires : les mécanismes de relaxation intermoléculaire renseignent essentiellement sur la diffusion translationnelle, tandis que les mécanismes intramoléculaires permettent de déterminer les temps de corrélation des mouvements rotationnels.

Nos études de relaxation ont été menées sur les transitions d'un spectre de haute résolution. Les expériences doivent être alors sélectives puisque chaque raie demande à être étudiée individuellement. Pour cela nous avons réalisé l'adaptation d'un spectromètre classique à des mesures de relaxation par impulsions d'audiofréquence. En effet, un spectromètre à ondes continues ainsi équipé permet de suivre l'évolution individuelle de chaque raie lors de la perturbation de niveaux d'énergie donnés et de ce fait présente un avantage certain sur les appareils à transformée de

Fourier qui n'offrent pas cette possibilité.

L'exploitation des mesures des vitesses de relaxation nécessite la séparation des différents apports : dipolaires inter- et intramoléculaire, scalaire, anisotropie d'écran et spin-rotation principalement. Nous avons choisi d'étudier des molécules simples - chloroforme, bromoforme, trichlorosilane - de géométrie connue puisque ce sont des toupies symétriques, nous avons également étudié le cas du phényl-sélénol, molécule déjà plus complexe.

Dans chaque produit nous avons pu établir quelle était l' interaction prédominante à la suite de quoi nous avons déterminé la contribution dipolaire intramoléculaire, donc le temps de corrélation associé à la réorientation de la liaison correspondante.

Notre spectromètre ne permet d'observer que le seul proton mais nous avons tiré parti de la présence d'isotopes présentant avec lui un couplage, isotopes qui sont naturellement peu abondants : ^{13}C (1,1 %) ^{29}Si(4,7 %) et ^{77}Se(7,5 %) - Nous avons montré comment l'observation des résonances protoniques sur des molécules isotopomères apporte des informations sur l'isotope couplé. Expérimentalement, le problème de la sensibilité de l'appareillage s'est alors posé de façon aiguë et nous avons dû consacrer une partie de nos efforts à mettre au point des dispositifs automatisés pour l'accumulation des signaux sur de très longues durées.

Le formalisme de la matrice densité est particulièrement bien adapté aux études de relaxation dans les systèmes à plusieurs spins, aussi l'introduirons-nous dès le début de ce travail. Nous illustrerons cette méthode en montrant comment elle permet de retrouver les principaux résultats de résonance magnétique nucléaire ; nous l'appliquerons ensuite à l'étude de la relaxation mutuelle d'un système de noyaux A et X en présence d'influences extérieures. Nous montrerons comment mettre en évidence les différents mécanismes de relaxation et séparer leurs contributions respectives à la relaxation globale, par l'analyse des phénomènes observés grâce à nos réalisations expérimentales. Dans ce domaine, les innovations proposées (mise en œuvre de la méthode des vitesses initiales, découplage hétéronucléaire du chlore 35) nous permettront de mener à bien une étude complète de la relaxation dans le trichlorosilane. A partir de là, nous mettrons en évidence le phénomène d'anisotropie de réorientation et aborderons pour la première fois l'étude de l'interaction spin-rotation au niveau des noyaux de silicium 29.

C H A P I T R E I

THEORIE GENERALE DES PHENOMENES DE RELAXATION NUCLEAIRE

Nous nous proposons de décrire sous une forme condensée les phénomènes de résonance magnétique nucléaire relatifs à un ensemble de spins. Les équations obtenues à partir du formalisme de la matrice densité permettront de traiter différents problèmes tels que l'évolution des transitions en présence d'irradiation /1/ qui constitue l'effet Overhauser nucléaire et l'évolution libre des populations des niveaux d'énergie /2/.
Cette théorie revêt un intérêt particulier lorsque les expériences de relaxation magnétique nucléaire peuvent être conduites en haute résolution/2/ et de ce fait on peut remarquer qu'elle a été développée /2/-/9/ à mesure que les techniques de R.M.N. progressaient vers la haute résolution. Nous reprendrons une description semi-classique reposant sur le formalisme de la matrice densité /5/ pour l'appliquer ensuite aux études des systèmes à quatre niveaux que nous développerons.

I.1. Formalisme.

L'équation d'évolution de l'opérateur densité peut s'écrire en représentation de Schrödinger :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho(t), \mathcal{H}_o + \mathcal{H}(t)] \qquad (I.1)$$

où $\mathcal{H}_o$ représente l'Hamiltonien statique et $\mathcal{H}(t)$ un Hamiltonien d'interaction dépendante du temps.

L'écriture peut aussi être faite en représentation d'interaction

$$\frac{d}{dt}\rho^{+}(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\rho^{+}(t), \mathcal{H}^{+}(t)\right] \tag{I.2}$$

avec

$$\rho^{+}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t}\ \rho(t)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t}$$

$$\mathcal{H}^{+}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t}\ \mathcal{H}(t)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t} \tag{I.3}$$

La recherche de solutions à l'équation différentielle (I.2.) sous la forme :

$$\rho^{+}(t) = \rho^{+}(0) + \frac{i}{\hbar}\int_0^t \left[\rho^{+}(t'), \mathcal{H}^{+}(t)\ \right] dt' \tag{I.4}$$

conduit à une écriture différentielle plus souple permettant une résolution par itérations successives /10/ :

$$\frac{d}{dt}\rho^{+}(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\rho^{+}(0), \mathcal{H}^{+}(t)\right] + \int_0^t \left\{\left[\rho^{+}(0), \mathcal{H}^{+}(t')\right], \mathcal{H}^{+}(t)\right\} dt' + \ldots \tag{I.5}$$

Relation qui sert de point de départ dans l'application du formalisme de la matrice densité à la théorie de la relaxation.

I.1.1. Equations de Redfield.

Dans le cas où $\mathcal{H}(t)$ représente une interaction à caractère aléatoire l'opérateur densité présente aussi un caractère aléatoire. Pour un ensemble de spins on observe un comportement décrit par un opérateur densité moyen obéissant à une équation obtenue en prenant la moyenne d'ensemble sur tous les hamiltoniens aléatoires.

$$\frac{d}{dt}\overline{\rho^{+}(t)} = \frac{i}{\hbar}\overline{\left[\rho^{+}(0), \mathcal{H}^{+}(t)\right]} - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \overline{\left\{\left[\rho^{+}(0), \mathcal{H}^{+}(t')\right], \mathcal{H}^{+}(t)\right\}} dt' + \ldots \tag{I.6}$$

Expression dans laquelle les barres horizontales indiquent que l'on prend une moyenne d'ensemble.

Abragam propose quatre hypothèses qui permettent de poursuivre le calcul :

(1) la corrélation entre $\rho^{+}(0)$ et $\mathcal{H}^{+}(t)$ est négligeable

(2) $\rho^+(0)$ peut être remplacée par $\rho^+(t)$ dans l'expression (I.6.)
(3) la limite d'intégration peut être étendue à l'infini
(4) les termes d'ordre supérieur à deux sont négligeables.
Nous avons déjà discuté par ailleurs de la validité de ces hypothèses /11/.

L'analyse se ramène donc à un calcul de perturbations dépendantes du temps et limité au second ordre. Omettons dans l'écriture, les barres horizontales, désignons par i et j les états propres supposés non dégénérés de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_o$, nous pouvons évaluer les éléments de matrice densité :

$$(I.7) \qquad \frac{d}{dt}\rho^+_{ij}(t) = \langle i \left| \frac{d}{dt}\rho^+(t) \right| j \rangle$$

Posons $t' = t - \tau$, $E_i - E_j = \hbar\,\omega_{ij}$ et introduisons les fonctions de corrélations

$$(I.8) \qquad G_{ik\ell j}(\tau) = \langle i \left| \mathcal{H}(t-\tau) \right| k \rangle \langle \ell \left| \mathcal{H}(t) \right| j \rangle$$

ainsi que leurs transformées de Fourier :

$$(I.9) \qquad J_{ik\ell j}(\omega_{ik}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ik\ell j}(\tau)\, e^{-\omega_{ik}\tau}\, d\tau$$

Un calcul long, mais sans difficulté conduit à

$$(I.10) \quad \frac{d}{dt}\rho^+_{ij}(t) = \frac{1}{2\hbar^2}\Big\{ \sum_{k,\ell} \left(J_{ik\ell j}(\omega_{ik}) + J_{\ell jik}(\omega_{\ell j})\right) e^{i(\omega_{ij} - \omega_{k\ell})\,t}\, \rho^+_{k\ell}(t)$$

$$- \sum_{k,\ell} J_{k\ell\ell j}(\omega_{k\ell})\, e^{i\omega_{kj}t}\, \rho^+_{ik}(t)$$

$$- \sum_{k,\ell} J_{k\ell ik}(\omega_{k\ell})\, e^{i\omega_{i\ell}t}\, \rho^+_{\ell j}(t) \Big\}$$

Dans le second membre de cette équation certains termes sont prépondérants, ce sont ceux où :

$$\omega_{ij} - \omega_{k\ell} = 0, \qquad \omega_{kj} = 0 \qquad \text{et} \qquad \omega_{i\ell} = 0$$

La méthode de calcul de perturbations dépendantes du temps néglige habituellement les autres termes et nous écrirons sous forme plus compacte :

$$(I.11) \quad \frac{d}{dt}(\rho^{+}_{ij}(t) - \rho^{+}_{ij}(0)) = \sum_{k,\ell} R_{ijk\ell}\, \delta(\omega_{ij} - \omega_{k\ell})(\rho^{+}_{k\ell}(t) - \rho^{+}_{k\ell}(0))$$

Equation où nous avons fait entrer les conditions initiales $\rho^{+}(0)$, et avec :

$$(I.12) \quad R_{ijk\ell} = \frac{1}{2\hbar^2}\{[J_{ik\ell j}(\omega_{ik}) + J_{\ell jik}(\omega_{\ell j})] - \delta_{ik}\sum_{m} J_{miim}(\omega_{mi}) - \delta_{\ell j}\sum_{m} J_{immj}(\omega_{jm})\}$$

L'équation (I.11) - ou équation de Redfield /5/ - permet la description des phénomènes de relaxation par le biais de systèmes différentiels du premier ordre. Le problème théorique est alors tout tracé : calcul des coefficients $R_{ijk\ell}$ - ou coefficients de Redfield - qui ont les dimensions de l'inverse d'un temps, à partir de paramètres physiques et résolution du système différentiel. Ces calculs se situent ici dans l'hypothèse d'une température infinie c'est-à-dire que l'on obtient même probabilité de transition de l'état i vers j que de j vers i. Ce n'est pas un inconvénient en résonance magnétique nucléaire étant donné le faible écart énergétique entre niveaux des transitions.

Remarquons enfin que si on fait i = j dans les relations (I.11) et (I.12) nous ne conserverons que les termes où $\omega_{ii} - \omega_{k\ell} = 0$ ce qui se produit soit lorsque $k = \ell$ que nous poserons égal à m soit lorsque $k = \ell = i$ ce qui est déjà envisagé, il vient :

$$(I.13) \quad \frac{d}{dt}(\rho^{+}_{ii}(t) - \rho^{+}_{ii}(0)) = \sum_{m} R_{iimm}\,(\rho^{+}_{mm}(t) - \rho_{mm}(0))$$

avec

$$(I.14) \quad R_{iiii} = -\sum_{m \neq i} R_{iimm}$$

I.1.2. Equations de Bloch-Noggle.

La réalisation d'une expérience de résonance nécessite l'intervention d'un champ de radiofréquence capable d'induire une ou

plusieurs transitions entre les deux niveaux d'énergie des spins. Les interactions entre les noyaux et le champ radiofréquence constituent une interaction cohérente - Résoudre analytiquement le problème de la résonance c'est prévoir comment va évoluer le système des spins sous l'action conjuguée des interactions cohérentes et des interactions aléatoires.

Ecrivons l'Hamiltonien dépendant du temps sous la forme

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_1(t) + \mathcal{H}_r(t) \tag{I.15}$$

où $\mathcal{H}_1(t)$ représente l'interaction créée par le champ de radiofréquence et $\mathcal{H}_r(t)$ l'Hamiltonien aléatoire des fluctuations au sein du milieu.

Si l'amplitude du champ H_1 reste petite devant celle du champ directeur nous pouvons traiter l'interaction spins - champ de radiofréquence au premier ordre. L'interaction aléatoire se traite au second ordre uniquement. Des relations (I.5) et (I.15) on obtient :

$$\frac{d}{dt}\rho^+(t) = \frac{d}{dt}\rho^+(t)_{\text{cohérente}} + \frac{d}{dt}\rho^+(t)_{\text{aléatoire}} \tag{I.16}$$

équation que nous allons développer sous forme opératorielle en partie grâce à l'écriture de l'équation de Redfield. Définissons l'opérateur $\Gamma(\rho^+(t) - \rho(0))$ par ses éléments de matrice :

$$\Gamma_{ij}(\rho^+(t) - \rho^+(0)) = - \sum_{k,\ell} R_{ijk\ell}\, \delta(\omega_{ij} - \omega_{k\ell})\, (\rho^+_{k\ell}(t) - \rho_{k\ell}(0)) \tag{I.17}$$

et (I.16) devient effectivement :

$$\frac{d}{dt}\rho^+(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho^+(t), \mathcal{H}_1^+(t)] - \Gamma\,(\rho^+(t) - \rho^+(0)) \tag{I.18}$$

L'écriture de l'opérateur Γ est la même dans le référentiel du laboratoire - représentation de Schrödinger - que dans le référentiel tournant - représentation d'interaction - parce que les phénomènes aléatoires fluctuent rapidement. En résonance magnétique nucléaire cette hypothèse correspond à l'approximation du rétrécissement extrême/10/. Nous pouvons donc remplacer la relation (I.18) par (I.19) :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho(t), \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1(t)] - \Gamma\,(\rho(t) - \rho(0)) \tag{I.19}$$

$\mathcal{H}_o$ est l'Hamiltonien statique qui comprend les effets Zeeman et les

couplages scalaires, sa diagonalisation conduit aux états d'énergie du système - Précisons la nature de la perturbation cohérente en explicitant l'Hamiltonien $\mathcal{H}_1(t)$. Le champ radiofréquence total à la pulsation ω_1 a pour amplitude $2H_1$ et peut être décomposé en une composante circulaire droite $H_1 \exp(-i\omega_1 t)$ et une circulaire gauche $H_1 \exp(i\omega_1 t)$ par suite :

$$(I.20) \quad \mathcal{H}_1(t) = \frac{1}{2} H_1 \sum_s \gamma_s \left(I_s^+ e^{-i\omega_1 t} + I_s^- e^{i\omega_1 t}\right)$$

où la somme $\sum_s$ est effectuée sur tous les spins susceptibles de résonner, c'est-à-dire ceux qui occupent les niveaux d'énergie intéressés par l'excitation.
D'où :

$$(I.21) \quad \frac{d}{dt}\rho_{ij}(t) = i\,\rho_{ij}(t)(\omega_j - \omega_i) + \frac{i}{\hbar}\sum_k \left(\rho_{ik}(t)\,\mathcal{H}_{1kj}(t) - \mathcal{H}_{1ik}(t)\rho_{kj}(t)\right) - \Gamma_{ij}(\rho - \rho_o).$$

Nous proposons de scinder l'étude en deux paragraphes.

a) Etude des termes non diagonaux.

La résonance intéresse les couples de niveaux i et j lorsque ω_1 est voisine de $\omega_i - \omega_j = \omega_{ij}$. Il vient d'après (I.21) :

$$(I.22) \quad \frac{d}{dt}\rho_{ij}(t) = -i\rho_{ij}(t)\omega_{ij} + \frac{i}{\hbar}(\rho_{ii}(t) - \rho_{jj}(t))\mathcal{H}_{1ij}(t) - \Gamma_{ij}(\rho - \rho_o)$$

posons :

$$(I.23) \quad d_{ij} = \langle i \left| \frac{1}{2}\sum_s \gamma_s I^{\mp} \right| j \rangle \cdot H_1$$

il vient :

$$(I.24) \quad \mathcal{H}_{1ij}(t) = e^{\mp i\omega_1 t}\,\hbar\, d_{ij}$$

Cherchons les solutions de (I.22) sous la forme :

$$(I.25) \quad \rho_{ij}(t) = [u_{ij}(t) + i\,v_{ij}(t)]e^{\mp i\omega_1 t}$$

En reportant cette écriture dans (I.22) et en séparant partie réelle et imaginaire on obtient le système d'équations couplées :

$$(I.26)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dt} u_{ij}(t) = -(\omega_1 - \omega_{ij})\, v_{ij}(t) - \Gamma_{ij}(u) \\ \dfrac{d}{dt} v_{ij}(t) = (\omega_1 - \omega_{ij})\, u_{ij}(t) + d_{ij}(\rho_{ii} - \rho_{jj}) - \Gamma_{ij}(v) \end{cases}$$

b) Termes diagonaux.

On remarque que les composantes des éléments non diagonaux de la matrice densité dépendent des éléments diagonaux lorsqu'intervient une perturbation cohérente. Si on développe (I.21) en faisant $i = j$ et en tenant compte de toutes les transitions possibles il vient :

$$(I.27)\quad \frac{d}{dt} \rho_{ii}(t) = -2 \sum_k d_{ik}\, v_{ik}(t) - \Gamma_{ii}(\rho - \rho_o).$$

L'ensemble des équations (I.26) et (I.27) constitue une extension des équations de Bloch. Elles sont d'une importance capitale dans la description des effets transitoires consécutifs à une irradiation de deux niveaux, l'évaluation des effets Overhauser permanents /12/ et des phénomènes d'évolution libre /2/. Les solutions sont triviales dans le cas d'un spin 1/2. Système à deux niveaux - mais deviennent plus difficiles à obtenir dans un cas plus général.

Une seconde extension peut être envisagée, il s'agit du problème de la double puis de la multiple résonance /9//13 - 16/.

I.2. Relaxation d'un spin 1/2.

Considérons un ensemble de spins 1/2 supposés, pour la simplicité, isochrones - chimiquement équivalents - et sans couplage entre eux. Nous étudierons les différentes situations : simple résonance puis régime transitoire consécutif à l'application d'un champ intense et enfin évolution libre. Notons 1 et 2 les deux niveaux d'énergie, nous ferons en plus l'hypothèse des hautes températures ($R_{iiii} = -\sum_{k \neq i} R_{iikk}$). Les équations de Bloch généralisées conduisent au système global :

$$
\text{(I.28)}\quad
\begin{cases}
\dfrac{d}{dt}\, u_{12}(t) = - R_{1212} u_{12}(t) - (\omega_1 - \omega_{12})\, v_{12}(t) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}\, v_{12}(t) = (\omega_1 - \omega_{12}) u_{12}(t) - R_{1212} v_{12}(t) + d_{12}(\rho_{11}(t) - \rho_{22}(t)) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}\,[\rho_{11}(t) - \rho_{11}(0)] = - 2 d_{12} v_{12}(t) + R_{1111}\,[\rho_{11}(t) - \rho_{11}(0)] \\
\qquad\qquad + R_{1122}\,[\rho_{22}(t) - \rho_{22}(0)] \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}\,[\rho_{22}(t) - \rho_{22}(0)] = - 2 d_{21}\, v_{21}(t) + R_{2211}[\rho_{11}(t) - \rho_{11}(0)] \\
\qquad\qquad + R_{2222}[\rho_{22}(t) - \rho_{22}(0)] \\[2ex]
\text{avec} \quad d_{12} = d_{21} = \dfrac{1}{2}\gamma H_1 \langle 1 \mid I^{\pm} \mid 2 \rangle
\end{cases}
$$

Ce jeu d'équations permet de retrouver quelques résultats.

I.2.1. Passage lent.

La condition de passage lent s'écrit $\frac{d}{dt} = 0$ et la résolution du système (I.28) conduit aux expressions :

$$
\text{(I.29)}\quad
\begin{cases}
u_{12} = - \dfrac{d_{12} R_{1212} (\omega_1 - \omega_2)}{R_{1212}\left(\dfrac{4 d_{12}^2 R_{1212}}{R_{2211} - R_{1111}}\right) + R_{1212}^2 + (\omega_1 - \omega_{12})^2}\,(\rho_1(0) - \rho_2(0)) \\[3ex]
v_{12} = \dfrac{d_{12} R_{1212}}{\dfrac{4 d_{12}^2 R_{1212}}{R_{2211} - R_{1111}} + R_{1212}^2 + (\omega_1 - \omega_{12})^2}\,(\rho_1(0) - \rho_2(0)) \\[3ex]
\rho_1 - \rho_2 = \dfrac{1}{1 + 4\,\dfrac{d_{12}^2 R_{1212}}{(R_{2211} - R_{1111})\,(R_{1212}^2 + (\omega_1 - \omega_{12})^2)}}\,(\rho_1(0) - \rho_2(0))
\end{cases}
$$

En posant $T_2^{-1} = R_{1212}$, $T_1^{-1} = R_{2211} - R_{1111}$ et $M_o = \frac{1}{2}(\rho_2(0) - \rho_1(0))$ on obtient les solutions usuelles des équations de Bloch qu'il est inutile de récrire ici et qui donnent les composantes de l'aimantation

dans le référentiel tournant - ω_1.

I.2.2. Régime transitoire.

Le régime stationnaire décrit par les équations (I.29) est atteint par l'intermédiaire d'un régime transitoire qui correspond à $\frac{d}{dt} \neq 0$. En cherchant les solutions de (I.28) sous forme de la somme des solutions particulières (I.29) et des solutions de l'équation sans termes constants nous sommes conduits à un déterminant séculaire :

$$(I.30) \quad \begin{vmatrix} -R_{1212} - \lambda & -(\omega_1 - \omega_{12}) & 0 & 0 \\ \omega_1 - \omega_{12} & -R_{1212} - \lambda & d_{12} & d_{12} \\ 0 & -2\,d_{12} & R_{1111} - \lambda & R_{2211} \\ 0 & 2\,d_{12} & R_{2211} & R_{2222} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Ce qui conduit à une équation du troisième degré car l'une des racines de (I.30) est nulle parce que les relations (I.28) ne sont pas linéairement indépendantes.

$$(I.31) \quad (R_{1212} + \lambda)\,\{(R_{1212} + \lambda)[(R_{2211} - R_{1111}) + \lambda] + 4d_{12}^2\} + (\omega_1 - \omega_{12})^2 (R_{2211} - R_{1111} + \lambda) = 0$$

Cette équation présente des solutions simples et intéressantes lorsque $\omega_1 = \omega_{12}$, c'est-à-dire à la résonance exacte. Dans ce cas le terme u est découplé du terme v et son évolution caractérisée par R_{1212} qui est la vitesse de relaxation spin-spin. Par contre le terme v et l'aimantation sont caractérisés par deux vitesses

$$(I.32) \quad \lambda,\ \lambda' = -\frac{1}{2}(R_{1212} + R_{2211} - R_{1111}) \pm \frac{1}{2}\{(R_{1212} - R_{2211} + R_{1111})^2 - 16\,d_{12}^2\}^{\frac{1}{2}}$$

D'autre part $T_2 = R_{1212}^{-1}$ et $T_1 = (R_{2211} - R_{1111})^{-1}$ et $d_{12}^2 = \frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2$.

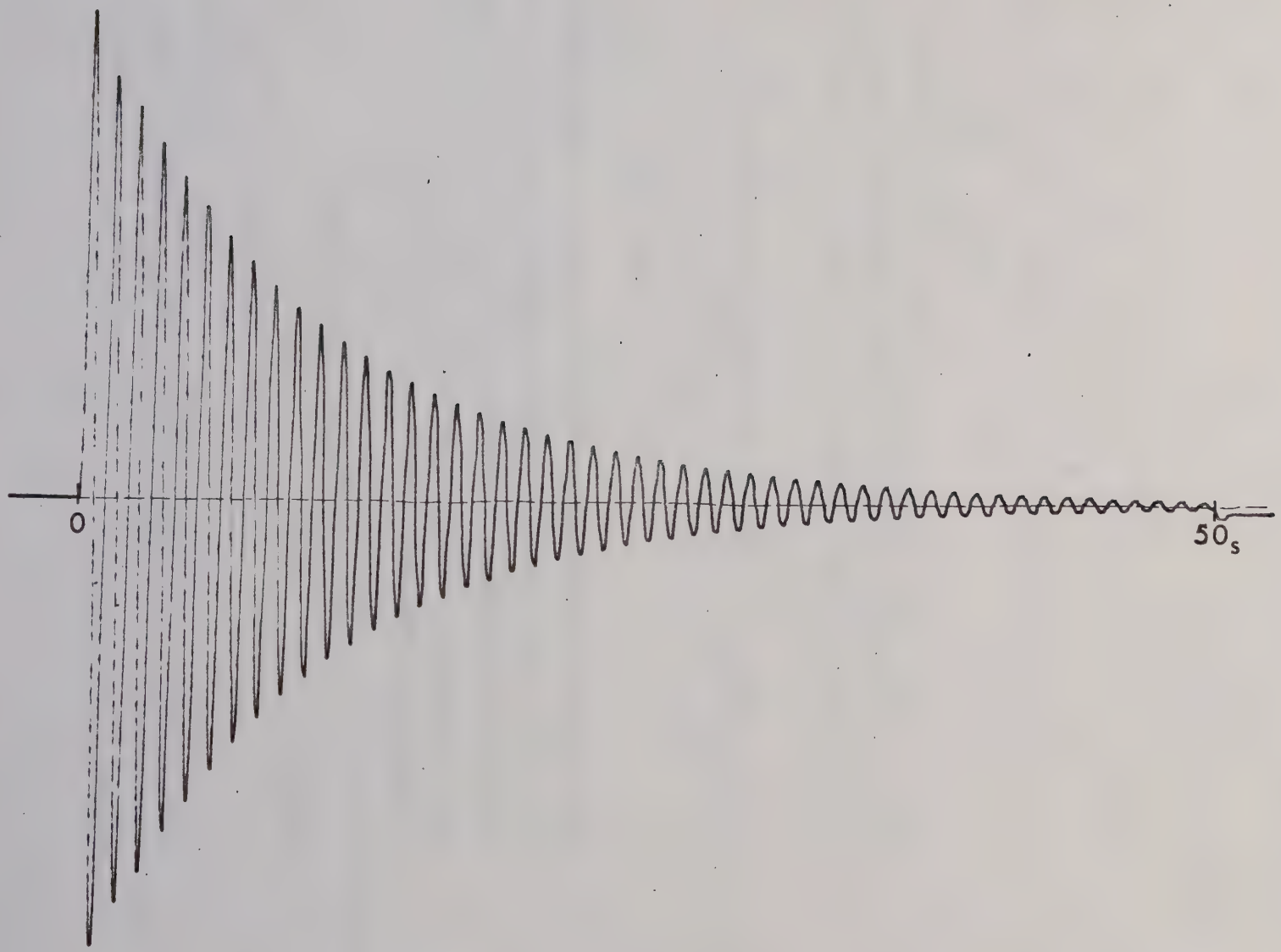


Figure I.1 : Oscillations de Torrey obtenues avec du chloroforme (5 % en volume dans CS_2) $\gamma H_1 = 1$ Hz.

Si ce dernier terme est prépondérant les constantes λ et λ' sont complexes conjuguées. Le régime transitoire sera atteint par une succession d'oscillations : oscillations de Torrey /17/. Ce résultat est de grande importance car il montre que l'on peut faire tourner l'aimantation du système de spins d'un angle quelconque dans le référentiel tournant en appliquant H_1 de manière impulsive. Cette opération servira d'initialisation à l'évolution libre étudiée en I.2.4. puis en I.3.3. On peut rapidement discuter de quelques cas particuliers :

a) $T_2^{-1} - T_1^{-1} \ll 2 \gamma H_1$

On obtient $\lambda, \lambda' = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) \pm i\,\Omega_1$, $\Omega_1 \simeq \gamma H_1$. La pulsation des oscillations permet la mesure du champ de radiofréquence H_1 ceci avec d'autant plus de certitude que $T_1 = T_2$. On choisira donc le benzène pour cet étalonnage. Il apparaît de plus que l'amplitude des oscillations s'amortit avec une constante de temps $\frac{1}{2}(T_2^{-1} + T_1^{-1})$ (Figure I.1.).

b) $T_2^{-1} - T_1^{-1} \gg 2 \gamma H_1$

Les solutions deviennent

$$\lambda' = -R_{1212} = T_2^{-1} \qquad \text{(évolution de } v_{12}\text{)}$$

$$\lambda'' = R_{2211} = T_1^{-1} \qquad \text{(évolution de } (\rho_{11} - \rho_{22})\text{)}$$

En effet une faible valeur de H_1 ne couple pas suffisamment v_{12} et $\rho_{11} - \rho_{22}$. Le comportement prévu sera physiquement masqué par les effets d'inhomogénéités de H_o.

I.2.3. Influence des inhomogénéités du champ directeur H_o.

L'existence de l'inhomogénéité se traduit par une répartition des résonances sur un intervalle spectral fini où la distribution est habituellement supposée lorentzienne (des expériences faites en passage très lent montrent que cette hypothèse n'est pas rigoureuse). Il devient possible d'introduire un terme T_2^*

dont les dimensions sont celles d'un temps et caractérisant la distribution spectrale des spins. La forme des raies de résonance s'obtient en faisant le produit de convolution de la fonction forme de raie pure et de la fonction d'inhomogénéité qui représente la fonction d'appareil.

a - en absence de champ H_1.

Il faut faire $d_{12} = 0$ dans les équations (I.28) et si on pose :

(I.33) $$g = v + i\,u$$

il vient :

(I.34) $$g(t) = g_o\, e^{-(R_{1212} + i(\omega_1 - \omega_{12}))t}$$

Nous pouvons alors calculer la réponse du système de spins en prenant la distribution de Lorentz suivante /10/.

(I.35) $$f(x) = \frac{T_2^*}{\pi} \frac{1}{1 + x^2\, T_2^{*2}}$$

soit

(I.36) $$G(t) = G_o\, e^{\{-(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*}) + i(\omega_1 - \omega_{12})\}t}$$

Cette relation correspond au mouvement de précession libre dans un référentiel tournant. On constate que l'inhomogénéité se traduit par une diminution du temps de relaxation transversal, soit :

(I.37) $$T_2'^{-1} = T_2^{-1} + T_2^{*-1}$$

tandis qu'elle est sans effet sur l'évolution libre des populations.

b - en présence de champ H_1.

Le problème est différent puisque les équations montrent qu'il y a couplage entre éléments diagonaux et éléments non diagonaux. L'équation séculaire (I.31) peut s'écrire sous la forme :

(I.38) $$(R_{2211} - R_{1111} + \lambda)\{\frac{(R_{1212} + \lambda)^2}{4\, d_{12}^2} + \frac{(\omega_1 - \omega_{12})^2}{4\, d_{12}^2}\} + (R_{1212} + \lambda) = 0$$

Appliquons le champ de radiofréquence à la pulsation centrale de la raie de résonance $\omega_1 = \omega_o$. Considérons alors un groupe de spins qui résonnent en raison de l'inhomogénéité à $\omega_{12} = \omega_o + x$. L'aimantation résultante de ces spins exécutera le même mouvement que l'aimantation correspondant aux spins dont la pulsation est ω_o si le rapport :

$$\frac{(\omega_o - \omega_{12})^2}{4\, d_{12}^2} \quad \text{égal dans ce cas à} \quad \frac{x^2}{4\, d_{12}^2}$$

est négligeable.

Le mouvement global de l'aimantation résulte de la somme des mouvements des aimantations de tous les spins distribués sur une largeur x telle que $x \ll 2\, d_{12}$. L'évolution forcée d'une raie est donc indépendante de l'inhomogénéité du champ H_o si la condition :

$$\gamma H_1 \gg \Delta\omega \tag{I.39}$$

où $\Delta\omega$ est la largeur de raie, est remplie. C'est ce qui se passe dans le cas de la figure (I.1).

On doit remarquer que cette condition n'est pas en toute rigueur suffisante et ceci grâce à la relation (II.38) qui montre qu'il faut aussi imposer à $(R_{1212} + \lambda)^2$ d'être supérieur à $(\omega_1 - \omega_{12})^2$. Le cas le plus simple et aussi le plus fréquent est celui où les constantes de temps sont de la forme approchée :

$$\lambda, \lambda' \simeq -\frac{1}{2}(R_{1212} + (R_{2211} - R_{1111})) \pm 2\, i\, d_{12}$$

mais impose la condition plus restrictive :

$$\gamma H_1^2 \gg \Delta\omega^2 + \frac{1}{2}(R_{1212} - R_{2211} + R_{1111})^2 \tag{I.40}$$

soit en langage habituel :

$$\gamma H_1^2 \gg \Delta\omega^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^2 \tag{I.40bis}$$

Cette condition pose évidemment moins de problèmes lorsque $T_2 = T_1$, or ce n'est pas toujours le cas dans les liquides et il est bon de le signaler. Si elle n'était pas réalisée, même pour des valeurs de H_1 élevées l'évolution du système serait influencée par les inhomogénéités. Par exemple si l'on veut réaliser un étalonnage de H_1 par l'enregistrement des oscillations transitoires, il est préférable

de choisir la raie du benzène.

I.2.4. Evolution libre. Cas de la saturation.

Après une saturation par exemple le retour de l'aimantation vers la valeur d'équilibre thermique s'effectue de façon exponentielle avec la constante de temps $T_1 = (R_{2211} - R_{1111})^{-1}$. Si l'on cherche à observer un signal pendant cette évolution il y a lieu d'utiliser un champ radiofréquence de faible amplitude comme le montre l'analyse suivante :

En effet avec H_1 faible, les solutions de l'équation (I.28) s'écrivent lorsque $\omega_1 = \omega_{12}$

$$(I.41)\quad \left| \begin{array}{l} v_{12}(t) = R_{1212}^{-1}\ d_{12}\ (\rho_1(t) - \rho_2(t)) \\ \rho_1(t) - \rho_2(t) = (\rho_1(0) - \rho_2(0)) - (\rho_1(i) - \rho_2(i))\ \cdot \\ \qquad\qquad \exp -[(R_{2211} - R_{1111}) + 4d_{12}^2\ R_{1212}^{-1}\ ]t \end{array} \right.$$

La constante de temps est alors :

$$(I.42)\qquad T_1' = \frac{T_1}{1 + \gamma^2\ H_1^2\ T_1\ T_2}$$

qui est un résultat bien connu.

I.3. Relaxation d'un système de plusieurs spins.

Nous reprendrons schématiquement l'étude précédente afin d'obtenir des relations à caractères plus généraux. Considérons un système de plusieurs spins non chimiquement équivalents. Les équations de Bloch généralisées (I.26) et (I.27) serviront de point de départ au calcul. Nous supposerons qu'il n'y a pas de dégénérescence parmi les valeurs propres de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_o$ statique et qu'il n'y a pas d'égalités entre les différences de ces valeurs propres, c'est-à-dire pas de dégénérescence sur les transitions. Dans ces conditions l'irradiation à la fréquence ω n'intéresse qu'une raie.

I.3.1. Régime stationnaire : Effets Overhauser permanents.

La condition s'écrit $\frac{d}{dt} = 0$ et les équations deviennent :

$$
\text{(I.43)}\quad
\begin{cases}
0 = -R_{ijij}u_{ij} - (\omega - \omega_{ij})\, v_{ij} \\
0 = (\omega - \omega_{ij})u_{ij} - R_{ijij}\, v_{ij} + d_{ij}(\rho_{ii} - \rho_{jj}) \\
0 = -2\, d_{ij}\, v_{ij} + \sum_k R_{iikk}(\rho_{kk} - \rho_{kk}(0)) \\
0 = -2\, d_{ji}\, v_{ji} + \sum_k R_{jjkk}(\rho_{kk} - \rho_{kk}(0))
\end{cases}
$$

pour les niveaux i et j affectés par l'irradiation à une pulsation $\omega_1 \simeq \omega_{ij}$ tandis que pour les autres niveaux nous avons :

$$
\text{(I.44)}\quad
\begin{cases}
0 = -R_{k\ell k\ell}\, u_{k\ell} \\
0 = -R_{k\ell k\ell}\, v_{k\ell} \\
0 = \sum_\ell R_{kk\ell\ell}\,(\rho_{\ell\ell} - \rho_{\ell\ell}(0))
\end{cases}
$$

Les deux premières équations du système (I.43) conduisent à :

$$
\text{(I.43)}\qquad v_{ij} = \frac{d_{ij}\, R_{ijij}}{R_{ijij}^2 + (\omega_1 - \omega_{ij})^2}\,(\rho_{ii} - \rho_{jj})
$$

et en remarquant que tous les $u_{k\ell}$ et les $v_{k\ell}$ sont nuls, que $d_{ij} = d_{ji}$ et $v_{ij} = -v_{ji}$, nous aboutissons au système suivant :

$$
\text{(I.46)}\quad
\begin{cases}
0 = -\dfrac{2\, d_{ij}^2\, R_{ijij}}{R_{ijij}^2 + (\omega_1 - \omega_{ij})^2}\,(\rho_{ii} - \rho_{jj}) + \sum_k R_{iikk}(\rho_{kk} - \rho_{kk}(0)) \\
0 = \dfrac{2\, d_{ij}^2\, R_{ijij}}{R_{ijij}^2 + (\omega_1 - \omega_{ij})^2}\,(\rho_{ii} - \rho_{jj}) + \sum_k R_{jjkk}(\rho_{kk} - \rho_{kk}(0)) \\
0 = \sum_\ell \sum_{k \neq i,j} R_{kk\ell\ell}(\rho_{\ell\ell} - \rho_{\ell\ell}(0))
\end{cases}
$$

L'état permanent des éléments diagonaux peut être obtenu pour une irradiation donnée. Les solutions décrivent les variations statiques de ces populations sous l'effet du champ de radiofréquence : effet Overhauser nucléaire /12/. Nous proposons une méthode de calcul des effets Overhauser à partir du système inhomogène (I.46).

Considérons l'élément diagonal de matrice densité correspondant à l'état i. Il peut s'écrire /2/, à l'équilibre thermique, H_1

étant donc nul :

$$\rho_{ii}(0) \simeq \frac{1}{N}\left(1 - \frac{\omega_{ii}\,\hbar}{kT}\right) \tag{I.47}$$

où N représente le nombre des états propres de l'Hamiltonien c'est-à-dire :

$$N = \sum_i e^{-\omega_{ii}\hbar/kT},$$

et où l'on fait l'approximation des températures élevées. Il est aussi plus aisé d'introduire à la place des populations ρ_{ii} les écarts χ_i par rapport à l'équilibre thermique. Il vient :

$$\left|\begin{array}{l} -V_{ij}(\chi_i - \chi_j) + \sum_k R_{iikk}\,\chi_k = -V_{ij}\,q\,\omega_{ij} \\ V_{ij}(\chi_i - \chi_j) + \sum_k R_{jjkk}\,\chi_k = V_{ij}\,q\,\omega_{ij} \\ \sum_{\substack{k \\ k\neq i,j}} R_{kk\ell\ell}\,\chi_\ell = 0 \end{array}\right. \tag{I.48}$$

où $V_{ij} = \dfrac{2\,d_{ij}^2\,R_{ijij}}{R_{ijij}^2 + (\omega - \omega_{ij})^2}$ et $q = \dfrac{\hbar}{NkT}$

Ce système est donc plus commode à résoudre sous la forme :

$$\left|\begin{array}{l} (R_{iiii} - V_{ij})\,\chi_i + (R_{iijj} + V_{ij})\chi_j + \sum_{k\neq i,j} R_{iikk}\,\chi_k = -V_{ij}\,q\,\omega_{ij} \\ (R_{jjii} + V_{ij})\,\chi_i + (R_{jjjj} - V_{ij})\chi_j + \sum_{k\neq i,j} R_{jjkk}\,\chi_k = V_{ij}\,q\,\omega_{ij} \\ \sum_{\substack{\ell \\ k\neq i,j}} R_{kk\ell\ell}\,\chi_\ell = 0 \end{array}\right. \tag{I.49}$$

Introduisons la condition

$$\sum_i \chi_i = 0 \tag{I.50}$$

Ces équations montrent que dans tous les cas, les modifications d'état dépendent de l'amplitude du champ radiofréquence appliqué.

La résolution du système (I.49) s'effectue de la manière suivante : On remplace l'une des deux premières relations par la condition (I.50) et l'on écrit les solutions χ_i sous la forme :

(I.51) $$\chi_k = \frac{\Delta_k}{\Delta}$$

où Δ est le déterminant des coefficients des χ_ℓ et Δ_k le déterminant obtenu en remplaçant la colonne des coefficients de χ_k par les seconds membres de (I.49). Il est alors à remarquer que :

i) Δ_k s'écrit :

(I.52) $$\Delta_k = q\ \omega_{ij}\ V_{ij}\ T_k$$

où T_k est un déterminant formé à partir des R_{iijj}.

ii) Δ s'écrit, en développant par rapport à la ligne des coefficients correspondants à un second membre non nul

(I.53) $$\Delta = V_{ij}\ T + T'$$

où T et T' sont aussi des combinaisons linéaires de produits du type $(R_{iijj}.\ R_{kk\ell\ell})$.

Lorsque le système est compliqué les calculs deviennent très longs, mais ils sont en principe réalisables. Les variations de populations par rapport à l'équilibre thermique sont donnés par :

(I.54) $$\chi_i = q\ \omega_{ij}\ V_{ij}\ \frac{T_k}{V_{ij}T + T'}$$

Si on fait croître l'amplitude du champ d'irradiation cette grandeur tend asymptotiquement vers $q\ \omega_{ij}\ T_k/T$.
Les modifications d'intensité des résonances sont calculables si on admet qu'un second champ radiofréquence d'intensité faible permet de mesurer ces variations sans les altérer.

Considérons la transition $k \to \ell$, l'intensité de la raie correspondante en absence d'irradiation est proportionnelle à $(\rho_k(0) - \rho_\ell(0))$ et au coefficient de probabilité $d'_{k\ell}$.

(I.55) $$I^{SR}_{k\ell} = q\ d'_{k\ell}\ (\rho^o_k - \rho^o_\ell)$$

Si l'on fait une double résonance au voisinage de la transition ij cette intensité est modifiée :

(I.56) $$I^{DR}_{k\ell} = d'_{k\ell}\ q(\omega_{k\ell} + \chi_k - \chi_\ell)$$

soit encore, d'après (I.54)

$$(I.57) \qquad I_{k\ell}^{DR} = d'_{k\ell}\, q\left(\omega_{k\ell} + \omega_{ij}\, V_{ij}\, \frac{T_k - T_\ell}{V_{ij} T + T'}\right)$$

Il est plus élégant de calculer la variation relative de l'intensité en présence de double résonance :

$$(I.58) \qquad \frac{I_{k\ell}^{DR} - I_{k\ell}^{SR}}{I_{k\ell}^{SR}} = \frac{\omega_{ij}}{\omega_{k\ell}} \cdot \frac{V_{ij}(T_k - T_\ell)}{V_{ij}\, T + T'}$$

Lorsque l'amplitude du champ de radiofréquence devient élevée de telle sorte que l'on peut négliger T' devant $V_{ij}\, T$ cette variation tend asymptotiquement vers

$$(I.59) \qquad \eta = \frac{\omega_{ij}}{\omega_{k\ell}} \quad \frac{T_k - T_\ell}{T}$$

Terme que l'on appellera "Effet Overhauser"
Dans l'appendice à ce chapitre, sont donnés les résultats concernant le système de deux noyaux.

I.3.2. Régime transitoire.

Il s'agit d'analyser le comportement du système de façon pratique lorsqu'un champ est appliqué à la fréquence (ou au voisinage) d'une transition donnée. Nous supposerons que le produit γH_1 reste petit devant l'intervalle qui sépare la raie intéressée de sa plus proche voisine :

$$(I.59) \qquad \gamma\, H_1 \ll |\, \omega_{ij} - \omega_{k\ell}\,|$$

Les équations (I.26) et (I.28) conduisent à :

$$
\left|\begin{array}{l}
\dfrac{d}{dt}u_{ij}(t) = - R_{ijij}(t)u_{ij}(t) - (\omega - \omega_{ij})\, v_{ij}(t) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}v_{ij}(t) = (\omega - \omega_{ij})(t)u_{ij}(t) - R_{ijij}v_{ij}(t) + \\[2ex]
\qquad\qquad\qquad\qquad d_{ij}(\rho_{ii}(t) - \rho_{jj}(t)) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}(\rho_{ii}(t) - \rho_{ii}(0)) = - 2\, d_{ij}v_{ij}(t) + \sum\limits_{k} R_{iikk}(\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(0)) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}(\rho_{ij}(t) - \rho_{ij}(0)) = - 2\, d_{ji}v_{ji}(t) + \sum\limits_{k} R_{jjkk}(\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(0)) \\[2ex]
\dfrac{d}{dt}(\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(0)) = \sum\limits_{\substack{\ell \\ k\neq i,j}} R_{kk\ell\ell}\, (\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(0))
\end{array}\right. \qquad \text{(I.60)}
$$

L'hypothèse (I.59) impose à tous les $u_{k\ell}$ et $v_{k\ell}$ de rester nuls pendant le régime transitoire, ce n'est là qu'une approximation d'autant plus valable que l'intervalle spectral $(\omega_{ij} - \omega_{k\ell})$ est plus élevé. De toutes façons s'il existait au début de la phase transitoire une fluctuation de $u_{k\ell}$ et $v_{k\ell}$ celle-ci s'éteindrait rapidement en raison de l'inhomogénéité du champ directeur.

Dans la résolution de (I.60) des critères physiques doivent intervenir suivant que l'irradiation représente une interaction faible ou importante devant la largeur de raie.

Plaçons-nous de préférence dans le cas $\omega_1 = \omega_{ij}$.

- Si l'irradiation est faible devant les inhomogénéités, u_{ij} atteint très rapidement la valeur indiquée par (I.45). Cette valeur reportée dans les équations d'évolution des termes diagonaux permet théoriquement une recherche des phénomènes transitoires.
- Si l'irradiation est intense (tout en respectant cependant (I.59)) le régime transitoire sera plus complexe. Sans pouvoir approfondir une étude qui ne peut être menée à bien que si on connaît tous les paramètres - calcul analogique de préférence - nous devons indiquer les différentes éventualités en nous fondant sur les résultats correspondant au spin 1/2 seul.

i) les vitesses de relaxation spin-spin et spin-milieu sont du même ordre de grandeur : un régime oscillant de la transition irradiée apparaîtra durant toute la phase transitoire.

ii) les vitesses de relaxation spin-spin sont nettement plus grandes que les vitesses spin-milieu : le régime oscillant s'amortira avant la fin du phénomène transitoire global.

I.3.3. Evolution libre.

C'est le cas le plus couramment étudié car l'observation des retours à l'équilibre thermique conduit à la mesure des constantes de temps de relaxation spin-milieu. L'évolution libre est traduite uniquement par l'équation globale.

$$\frac{d}{dt} \chi_i = \sum_k R_{iikk} \chi_k \qquad (I.61)$$

Si n est le nombre de niveaux, cette équation différentielle conduit à un système homogène à (n - 1) solutions non nulles puisque le déterminant des R_{iikk} est nul.
Les solutions s'écrivent sous forme générale :

$$\chi_i (t) = \sum_j U_{ji} e^{\lambda_j t} \sum_k U_{jk} \chi_k(0) \qquad (I.62)$$

où U est la transformation unitaire qui diagonalise la matrice des R_{iikk}. Une interprétation complète de cette évolution nécessite non seulement la mesure des λ_j mais aussi la connaissance de l'état initial $\chi_k(0)$.

Conclusion.

Le formalisme exposé au début de ce chapitre permet outre la description mathématique de la résonance magnétique nucléaire, deux opérations distinctes dans l'étude de la relaxation. En premier lieu le calcul des coefficients de Redfield conduit à l'expression des vitesses de relaxation à partir des paramètres physiques qui interviennent c'est-à-dire la connaissance de l'origine des mécanismes de relaxation. En second lieu on constate que l'analyse des évolutions libres conduit à la détermination expérimentale des vitesses de relaxation. Cette détermination pourra se faire dans le cas de systèmes simples : deux spins couplés scalairement.

D'autre part l'analyse du cas du spin 1/2 seul permet par

sa simplicité de préparer les conditions d'expérimentation que l'on devra respecter dans les méthodes impulsionnelles réservées à la haute résolution : champ d'impulsion supérieur à la largeur de raie. Pour le cas de systèmes plus complexes nous avons pu dégager aussi la condition de sélectivité (relation I.59) qui permet d'opérer dans des conditions idéales , nous en aurons besoin aux chapitres II et IV.

APPENDICE A

Calcul de l'effet Overhauser dans le cas d'un système de deux spins.

Considérons un système à quatre niveaux 1, 2, 3 et 4 cf. figure I.2. et irradions la transition (1,3). Le calcul de l'effet Overhauser consiste, en utilisant les équations (I.49) et (I.50) à déterminer les populations ou les écarts des populations par rapport à l'équilibre thermique, en présence de cette irradiation. Les équations (I.49) et (I.50) conduisent à l'équation matricielle suivante :

$$(A.1)\quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ R_{11}-V_{13} & R_{12} & R_{13}+V_{13} & R_{14} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & R_{24} \\ R_{41} & R_{42} & R_{43} & R_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ \chi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -V_{13}\, q\, \omega_o \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$(\omega_o = \omega_{31})$$

Appelons Δ le déterminant de la matrice (ligne colonne) du membre de gauche. Le développement donne :

$$\begin{aligned}(A.2)\quad \Delta = &- V_{13}\{2(R_{22}R_{44} - R_{42}R_{24}) + R_{23}(R_{42} - R_{44}) - R_{43}(R_{22} - R_{24}) \\ &+ R_{21}(R_{42} - R_{44}) - R_{41}(R_{22} - R_{24})\} \\ &+ (R_{11} - R_{13})(R_{22}R_{44} - R_{42}R_{24}) - (R_{21} - R_{23})(R_{12}R_{44} - R_{42}R_{14}) \\ &+ (R_{41} - R_{43})(R_{12}R_{24} - R_{22}R_{14}) + R_{11}(R_{23}(R_{42} - R_{44}) - R_{43}(R_{22}-R_{24})) \\ &- R_{13}(R_{21}(R_{42} - R_{44}) - R_{41}(R_{22} - R_{24}))\end{aligned}$$

Les écarts χ_i des populations par rapport à leur équilibre thermodynamique s'écrivent alors (cf. relation V.51) :

$$(A.3)\quad \chi_i = \frac{\Delta_i}{\Delta}$$

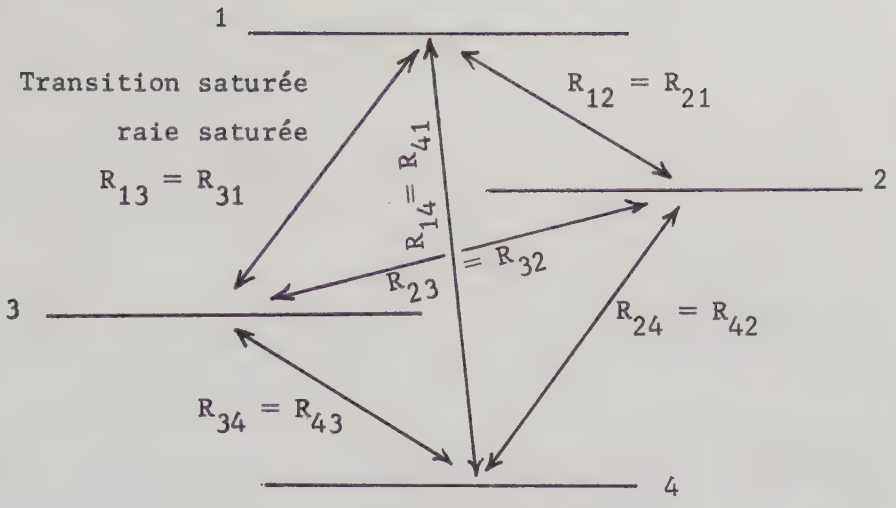


Figure I.2

Calculons les Δ_i, il vient :

$$
\left|\begin{aligned}
\Delta_1 &= q\,\omega_o\,V_{13}(R_{23}\,R_{44} - R_{43}\,R_{24} - R_{22}\,R_{44} + R_{42}\,R_{24} + R_{22}\,R_{43} \\
&\qquad - R_{42}\,R_{23}) \\
\Delta_2 &= -\,q\,\omega_o\,V_{13}(R_{23}\,R_{44} - R_{43}\,R_{24} - R_{21}\,R_{44} + R_{41}\,R_{24} + R_{21}\,R_{43} \\
&\qquad - R_{41}\,R_{23}) \\
\Delta_3 &= q\,\omega_o\,V_{13}\,(R_{22}\,R_{44} - R_{42}\,R_{24} - R_{21}\,R_{44} + R_{41}\,R_{24} + R_{21}\,R_{42} \\
&\qquad - R_{41}\,R_{22}) \\
\Delta_4 &= -\,q\,\omega_o\,V_{13}(R_{22}\,R_{43} - R_{42}\,R_{23} - R_{21}\,R_{43} + R_{41}\,R_{23} + R_{21}\,R_{42} \\
&\qquad - R_{41}\,R_{22}).
\end{aligned}\right. \qquad \text{(A.4)}
$$

On vérifie facilement $\Sigma\,\Delta_i = 0$

La détermination des effets Overhauser consiste à comparer les intensités des raies non irradiées en présence puis en absence de saturation de la raie saturée. Il est plus courant d'étudier la quantité relative

$$\frac{I^{DR} - I^{SR}}{I^{SR}} = \eta$$

En nous reportant au schéma de la figure I.2, où la raie saturée correspond à la transition (3→1), nous obtenons :

(A.5)

raie non connectée $$\eta_{42} = \frac{\Delta_4 - \Delta_2}{\Delta q \, \omega_{42}}$$

raie progressive $$\eta_{43} = \frac{\Delta_4 - \Delta_3}{\Delta q \, \omega_{43}}$$

raie régressive $$\eta_{21} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\Delta q \, \omega_{21}}$$

L'effet Overhauser observé dépend de la valeur du champ d'irradiation. Lorsque V_{13} est très élevé de sorte que dans le dénominateur nous puissions négliger les termes qui ne sont pas multipliés par cette grandeur, l'effet Overhauser limite est atteint . L'expérience confirme facilement ce fait. Les calculs utiles pourront être faits sans difficultés à partir des relations (A.2) (A.3) (A.4) et (A.5).

BIBLIOGRAPHIE Chapitre I

/1/ A.W. OVERHAUSER Phys. Rev. 92, 411, (1953)

/2/ J.H. NOGGLE, Thèse (Harward 1964)
J. Chem. Phys. 43, 3304, (1965)

/3/ R.K. WANGSNESS et F. BLOCH Phys. Rev. 89, 728, (1953)

/4/ F. BLOCH Phys. Rev. 102, 104, (1956)

/5/ A.G. REDFIELD I.B.M. J. Res. Develop. 1, 19, (1957) et "Advances in Magnetic Resonance" Edité par J.S. WAUGH Vol. 1, pp. 1-30, (1965)

C.P. SLICHTER "Principles of Magnetic Resonance" Harper International Student Reprint (1964) Chapitre V.

R. KUBO et K. TOMITA J. Phys. Soc. Japan 9, 888, (1954)

/6/ J.D. BALDESCHWIELER J. Chem. Phys. 40, 459, (1964)

/7/ B.D.N. RAO Phys. Rev. 137, A467, (1965)

/8/ B.D.N. RAO, J.D. BALDESCHWIELER et J.M. ANDERSON Phys. Rev. 137, A1477, (1965)

/9/ S.L. GORDON J. Chem. Phys. 45, 1145, (1966)

/10/ A. ABRAGAM "Les principes du Magnétisme Nucléaire" P.U.F. (1961) Chapitre VIII.

/11/ A. BRIGUET Thèse 3ème cycle (LYON 1970)

/12/ A. KUMAR et S.L. GORDON J. Chem. Phys. 54, 3207, (1971)

/13/ H. SHIMIZU et S. FUJIWARA J. Chem. Phys. 34, 1501, (1961)

/14/ J.D. BALDESCHWIELER et E.W. RANDALL Chem. Rev. 63, 81, (1963)

/15/ K. KUHLMANN et J.D. BALDESCHWIELER J. Am. Chem. Soc. 85, 1010, (1963)

/16/ R.H. WAKEFIELD et J.D. MEMORY J. Chem. Phys. 48, 2174, (1968)

/17/ H.C. TORREY Phys. Rev. 76, 1059, (1949)

C H A P I T R E II

ETUDE DE LA RELAXATION EN HAUTE RESOLUTION - COMBINAISON DES METHODES CONTINUES ET IMPULSIONNELLES

On a beaucoup développé dans le passé les techniques de mesure des temps de relaxation. Dans le cas où la résonance d'un noyau présente plusieurs raies, le développement plus récent de la spectrométrie de haute résolution a permis d'envisager l'étude du comportement individuel de chaque raie, c'est-à-dire l'étude sélective de chaque transition /1//2/.

La mesure des temps de relaxation par la technique classique du passage adiabatique /3/ ne permet d'opérer que sur des transitions nettement séparées du point de vue spectral. Une première méthode sélective consiste à suivre l'évolution libre des raies /4//5/ ; bien qu'assez peu sensible cette méthode présente l'avantage de donner toute l'évolution du phénomène. Une seconde méthode sélective consiste à appliquer des impulsions bien définies du point de vue de la durée et du point de vue spectral /1/. Cette technique proposée par Freeman n'a pas été reprise de façon intensive en raison de l'apparition simultanée des spectromètres à transformation de Fourier. Nous devons faire remarquer que la méthode d'impulsions sélectives ne peut être remplacée totalement par cette nouvelle technique et, dans le cas homonucléaire notamment, elle est amenée à rendre de grands services pour l'étude des systèmes à plusieurs niveaux. C'est ce qui nous a conduits à sa mise au point sur un spectromètre conventionnel présentant déjà un haut degré de versatilité, c'est le cas du spectromètre Varian HA 100.

II.1. Principe des dispositifs d'étude.

II.1.1. Modulation et détection.

Les spectromètres de haute résolution classique procèdent par modulation audiofréquence du champ magnétique directeur H_o /6//7/. Il est alors intéressant de constater que l'on peut obtenir les impulsions de champ radiofréquence par des impulsions d'audiofréquence simples à réaliser /1/.

Si ω_m est la pulsation de modulation d'amplitude de H_o, les résonances ont lieu à $\omega_o \pm \omega_m$, $\omega_o \pm 2\ \omega_m$, etc ... Nous remplaçons ainsi H_o par $H_o + H_m \cos \omega_m t$, par suite l'écart entre la pulsation de résonance et la pulsation de champ radiofréquence ω s'écrit :

$$\delta \omega' = \delta \omega + \gamma H_m \cos \omega_m t \qquad \text{(II.1)}$$

Nous devons opérer dans des conditions telles que

$$\left| \begin{array}{l} \omega_m \ll \omega_o \\ \\ H_m \ll H_o \end{array} \right. \qquad \text{(II.2)}$$

de façon à ne pas perturber sensiblement les niveaux nucléaires. Si l'on a réduit l'amplitude de H_1 de façon à pouvoir négliger les effets de saturation on pourra attribuer à l'aimantation M_z comptée le long de H_o sa valeur M_o d'équilibre thermique. La condition s'écrit :

$$\gamma H_1 \ll \frac{2\pi}{T_2} \qquad \text{(II.3)}$$

Posons enfin :

$$m_1 = M_{xy}\, e^{i\omega t} = u + i\, v \qquad \text{(II.4)}$$

où M_{xy} représente la projection de l'aimantation dans un plan perpendiculaire à H_o.

Les équations de Bloch dans le référentiel tournant (ω) s'écrivent alors sous la forme

$$\left| \begin{array}{l} \dfrac{d}{dt} M_z - \gamma H_1 v + \dfrac{M_z - M_o}{T_1} = 0 \\ \\ \dfrac{d}{dt} m_1 + m_1 \left(\dfrac{1}{T_2} + i\, \delta \omega + i\, \gamma H_m \cos \omega_m t \right) = i\, \gamma M_o H_1 \end{array} \right. \qquad \text{(II.5)}$$

Laissons de côté l'évolution de M_z et cherchons à connaître l'allure des signaux détectés. La résolution du système (II.5) donne pour m_1 :

$$(II.6) \qquad m_1 = i\,\gamma\,M_o\,H_1\,\frac{\int[\exp\int(\frac{1}{T_2}+i\delta\omega+i\gamma H_m\cos\omega_m t')dt']dt}{\exp\int[\frac{1}{T_2}+i\delta\omega+i\gamma H_m\cos\omega_m t]\,dt}$$

En introduisant l'indice de modulation $\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$ et en utilisant le développement en série de Fourier (II.7)

$$(II.7) \qquad \exp(i\beta\sin\omega_m t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(\beta)\exp(in\omega_m t)$$

$$(II.8) \qquad m_1 = i\gamma M_o H_1 T_2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_n(\beta)\,J_k(\beta)\,\exp i(n-k)t\ .$$

$$\frac{1 - iT_2(\delta\omega + n\omega_m)}{1 + T_2^2(\delta\omega + n\omega_m)^2 + J_n^2(\beta)\,\gamma^2 T_1 T_2\,H_1^2}$$

Cette relation montre qu'il existe une série de résonances dont les pulsations sont équidistantes de ω_m et se répartissent symétriquement autour de ω_o. Choisissons n comme indice principal et k comme indice secondaire. Nous appellerons bande centrale la bande correspondant à n = 0, bande latérale supérieure celle qui correspond à n = 1 etc ... Enfin chacune de ces bandes comporte un très grand nombre de composantes correspondant aux valeurs de k. Il est possible de rejeter par filtrage les bandes principales que l'on ne veut pas étudier. C'est ainsi qu'en haute résolution on ne conserve qu'une bande latérale $n = \pm 1$. Plaçons nous dans le cas $n = \pm 1$, si on fait k = 0 ou 2, on obtient après détection du signal radiofréquence une composante alternative de pulsation ω_m, on a donc :

$$(II.9) \qquad m_1(1, {}^{0}_{2}) = i\gamma M_o H_1 T_2 J_1(\beta)\,\frac{1 - iT_2(\delta\omega + \omega_m)}{1 + T_2^2(\delta\omega + \omega_m)^2 + J_1^2(\beta)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\ x$$

$$((J_o + J_2)\cos\omega_m t + i(J_o - J_2)\sin\omega_m t)$$

On obtient ainsi les composantes u et v, respectivement en phase et en quadrature retard par rapport au champ radiofréquence appliqué.

$$(II.10)\quad \begin{cases} u = K\{(J_o - J_2)\sin \omega_m t - T_2(\delta\omega + \omega_m)(J_o + J_2)\cos \omega_m t\} \\ v = K\{(J_o + J_2)\cos \omega_m t + T_2(\delta\omega + \omega_m)(J_o - J_2)\sin \omega_m t\} \end{cases}$$

$$\text{avec}\quad K = -\frac{\gamma M_o H_1 T_2 J_1(\beta)}{1 + T_2^2(\delta\omega + \omega_m)^2 + J_1^2(\beta)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Ces relations sont importantes pour l'expérimentateur. En effet la détection radiofréquence permet de conserver soit u soit v. Une détection de phase prenant comme référence sin $\omega_m t$ ou bien cos $\omega_m t$ permet de sélectionner un mode d'absorption ou un mode de dispersion au niveau du signal audiofréquence. Les signaux obtenus sont proportionnels à $J_1(\beta)H_1$. L'indice de modulation étant maintenu à un faible niveau on a $J_1(\beta) \simeq \beta/2$, il est d'ailleurs proportionnel à la tension de modulation appliquée aux bobines d'audiofréquence /1/.

II.1.2. Mesure du champ H_1.

Le champ effectivement vu par les spins est donc directement proportionnel au champ créé par la bobine d'irradiation placée à hauteur de l'échantillon. Le champ de radiofréquence réel se mesure par la méthode de saturation rotatoire proposée par Anderson /8/. Elle permet de vérifier l'atténuation et la calibration de l'oscillateur R.F. principal.

Des expériences réalisées avec différentes concentrations de proton sur un spectromètre HA 100 ne permettent pas de déceler de variation de H_1 avec cette concentration. Ce résultat pouvait se prévoir dans la mesure où l'on peut considérer la bobine d'irradiation radiofréquence comme purement réactive. En présence d'un échantillon diamagnétique de susceptibilité χ son coefficient de self induction devient égal à :

$$(II.11)\qquad L = L_o(1 + q\,\chi)$$

où L_o est l'impédance des bobines de radiofréquence supposées dans le vide, et q le coefficient de remplissage défini comme suit

$$q = \frac{\text{volume occupé par le liquide irradié}}{\text{volume embrassé par les bobines HF}}$$

Pour une sonde haute résolution $10^{-2} < q < 10^{-1}$ et par suite l'introduction d'un échantillon diamagnétique ne modifie pas le courant de haute fréquence qui circule dans les bobines excitatrices.(*)

Maintenant si nous considérons le champ au sein de la substance, l'effet de diamagnétisme se traduit par des variations de l'ordre du p.p.m. ce qui est indécelable dans la valeur de H_1.

a) Mesure par oscillations de Torrey /9/.

La précession de l'aimantation dans le référentiel tournant s'effectue à la vitesse angulaire

(II.12) $$\Omega = \gamma H_1$$

et l'enregistrement des nutations transitoires - Figure II.1 - conduit à la mesure de H_1.

Sur le plan pratique il faut que H_1 soit supérieur à la largeur de raie de la transition utilisée dans cette mesure et on a tout intérêt à se placer exactement à la résonance comme l'a montré l'étude I.2.2.

La fréquence des nutations transitoires est alors proportionnelle à la tension appliquée aux bobines de modulation (table II.1)

V(mV)	400	600	800	1000	1400	1600	2000
5%	0,29	0,47	0,60	0,74	0,96	1,1	1,4
10%	0,29	0,46	0,60	0,76	1,0	1,2	1,5
50%	0,29	0,47	0,60	0,75	1,1	saturation du récepteur	

Table II.1. Fréquences, en Hertz, des oscillations de Torrey observées pour trois concentrations en volume du chloroforme dans le tétrachlorure de carbone. (Fréquence de modulation 2545 Hz).

(*) Sondes avec bobines croisées.

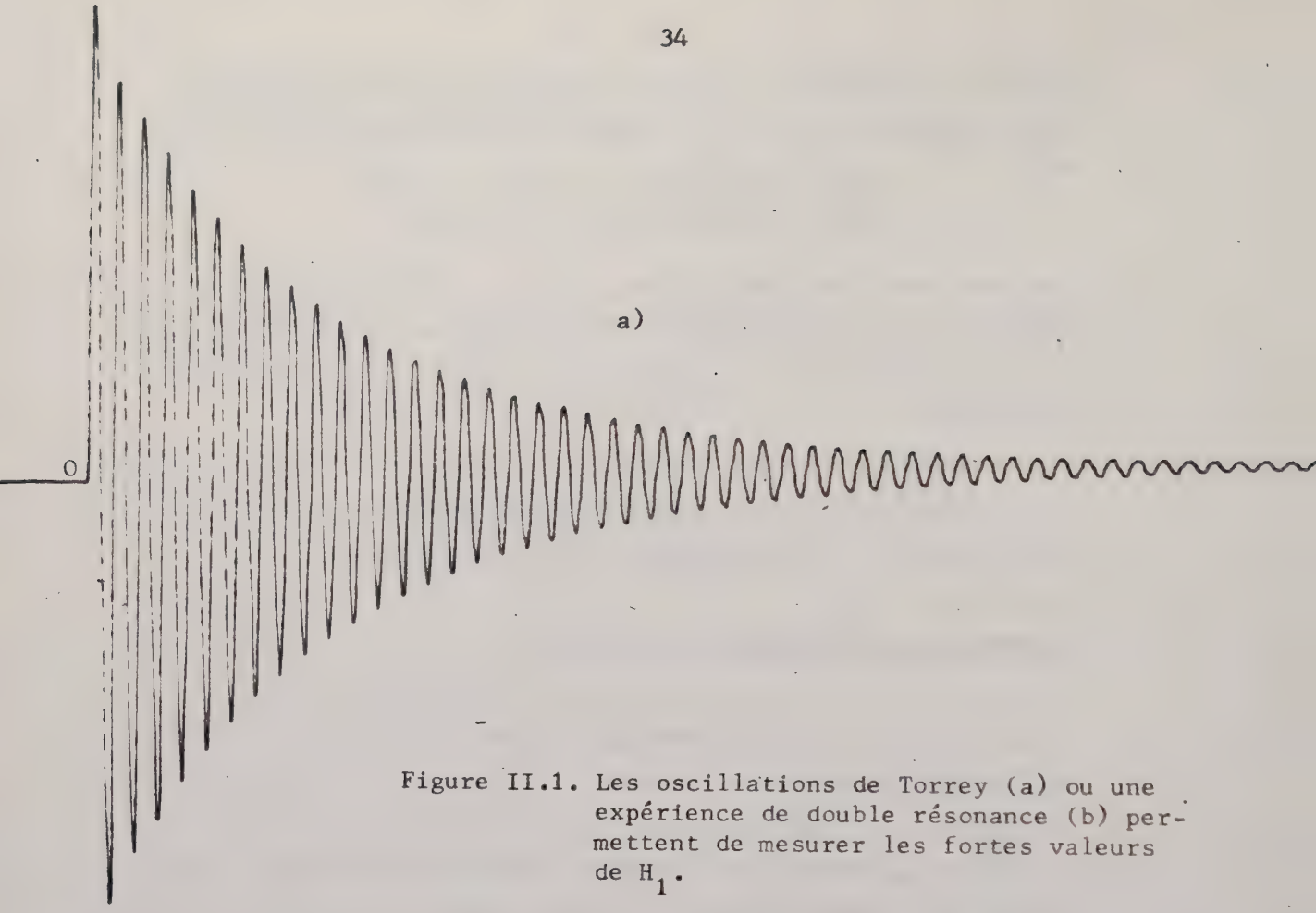
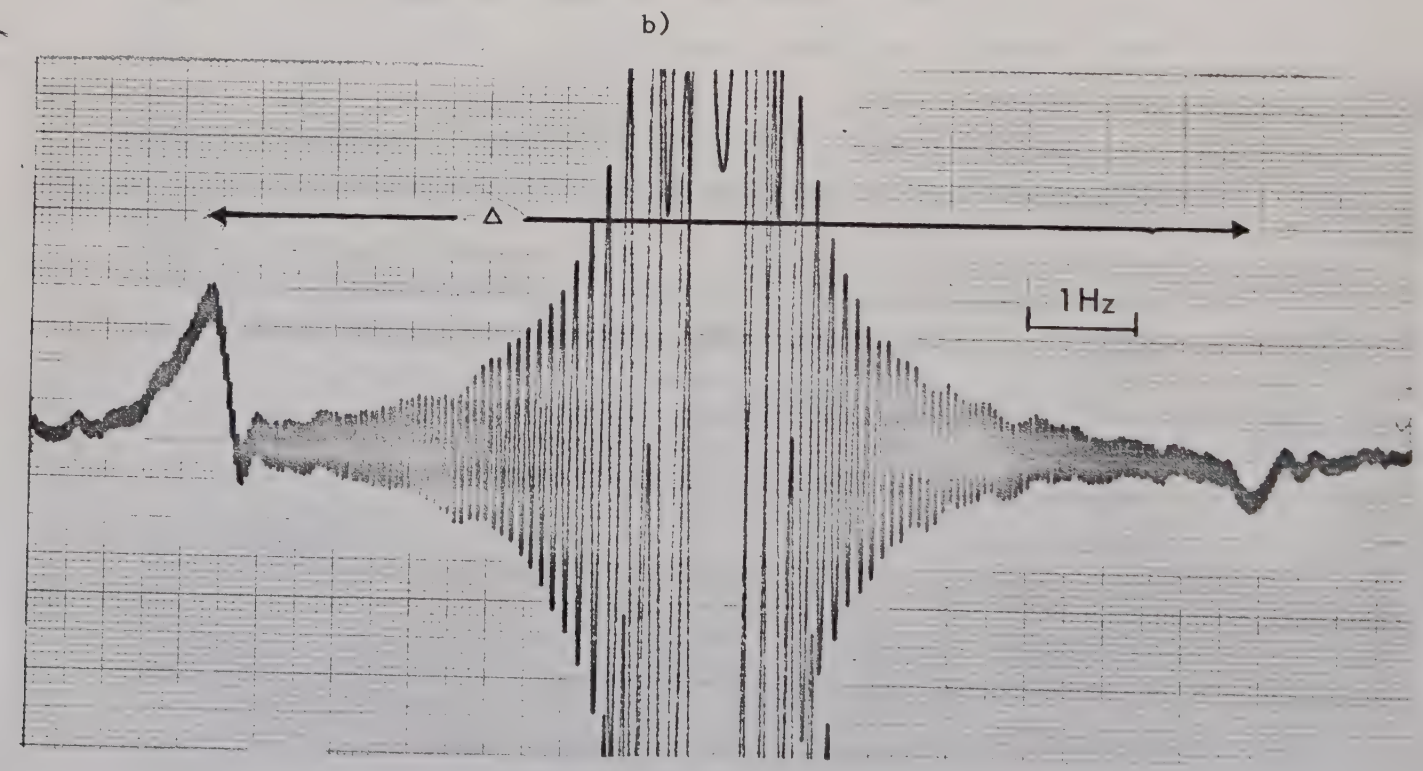


Figure II.1. Les oscillations de Torrey (a) ou une expérience de double résonance (b) permettent de mesurer les fortes valeurs de H_1.



V(mV)	32	45	56	66	78	90	100
Δ(Hz)	5,9	6,5	7,9	8,7	9,7	10,7	12
$\frac{\gamma H_2}{2\pi}$(Hz)	1,7	2,2	3,15	3,6	4,2	4,8	5,5

Table II.2. Mesures du champ de saturation H_2 par méthode de double résonance $\nu_o - \nu_2 = 2,4$ Hz.

Les largeurs de raie étant de l'ordre de 0,1 Hertz nous pouvons mesurer des champs H_1 de 0,5 Hertz au moins, puisque γH_1 doit être nettement supérieur à la largeur de raie. Si l'on veut connaître des valeurs de H_1 plus faibles il faudra nécessairement faire une extrapolation pour les faibles tensions appliquées dans ce cas aux bobines de modulation.

b) Mesure à partir d'une expérience de double résonance /10/.

L'application d'un champ de radiofréquence intense au voisinage immédiat de la transition d'un noyau de spin ½ crée deux signaux d'amplitudes opposées et situés symétriquement par rapport à la fréquence d'irradiation. Le phénomène prévu par Bloch a été utilisé par Anderson /8/ pour une mesure du champ radiofréquence. Les deux signaux observés correspondent à la condition de résonance

$$(\omega - \omega_2)^2 = (\omega_o - \omega_2)^2 + \gamma^2 H_2^2 \qquad \text{(II.13)}$$

où ω_2 est la pulsation du champ H_2 que l'on cherche à mesurer, ω_o celle de la transition non irradiée.

L'écart spectral entre les deux raies qui apparaissent est

$$\Delta = 2\left[(\nu_o - \nu_2)^2 + \left(\frac{\gamma H_2}{2\pi}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II.14)}$$

Sur la table (II.2) est indiqué un exemple d'étalonnage d'un oscillateur audiofréquence extérieur effectué avec une fréquence de modulation voisine de 2550 Hz. L'incertitude sur les mesures est directement liée à celle des pointés sur la fréquence des résonances qui est de l'ordre de 5.10^{-2} Hertz.

II.1.3. Méthodes d'études de la relaxation.

Les oscillations de Torrey permettent d'introduire les méthodes à impulsions. Elles s'appliquent directement à la mesure de la somme $(T_2^{-1} + T_1^{-1}) = T_{2\rho}^{-1}$ dans la méthode des échos rotatoires de Solomon /11/. En limitant la durée de l'application du champ radiofréquence on peut faire exécuter à l'aimantation une rotation d'un angle voulu : appelons τ la durée d'une révolution de l'aimantation, nous aurons d'après la relation (II. 12) :

(II.15) $$\gamma H_1 \tau = 2 \pi$$

Si l'on veut opérer en haute résolution et de manière sélective il faut que l'amplitude du champ de radiofréquence H_1 appliqué à une raie pendant la durée de l'impulsion soit suffisamment élevée pour que l'ensemble de la raie soit affecté, mais aussi suffisamment faible pour ne pas perturber les raies voisines. Le critère de sélectivité peut s'écrire /1/ :

(II.16) $$2 \pi \Delta\nu_i \ll \gamma H_1 \ll 2\pi \left| \nu_i - \nu_j \right|$$

où ν_i est la largeur de la raie intéressée (i) et ν_j la fréquence de sa plus proche voisine.

Sur un spectromètre à onde continue dont le champ H_o est modulé en amplitude par un signal audiofréquence, la détection lock-in des résonances s'effectue sur l'une des premières bandes latérales et l'étude II.1.1. montre que le champ effectif est proportionnel au champ radiofréquence appliqué lorsque l'indice de modulation est suffisamment petit. De la même manière les relations (II.10) montrent que les variations de phase du champ H_1 sont obtenues par des changements de phase de l'audiofréquence de modulation. Par conséquent effectuer des impulsions radiofréquence revient à agir sur l'audiofréquence directement.

a) Mesures de T_1 par les méthodes $\pi, (2\pi)_n$ ou $\pi, t, \pi/2$. /1/

La méthode $\pi, (2\pi)_n$ consiste à appliquer une impulsion qui retourne l'aimantation puis à mesurer périodiquement la valeur de celle-ci au cours de son retour vers un état permanent. Figure (II.2.). On obtient une valeur apparente du temps de

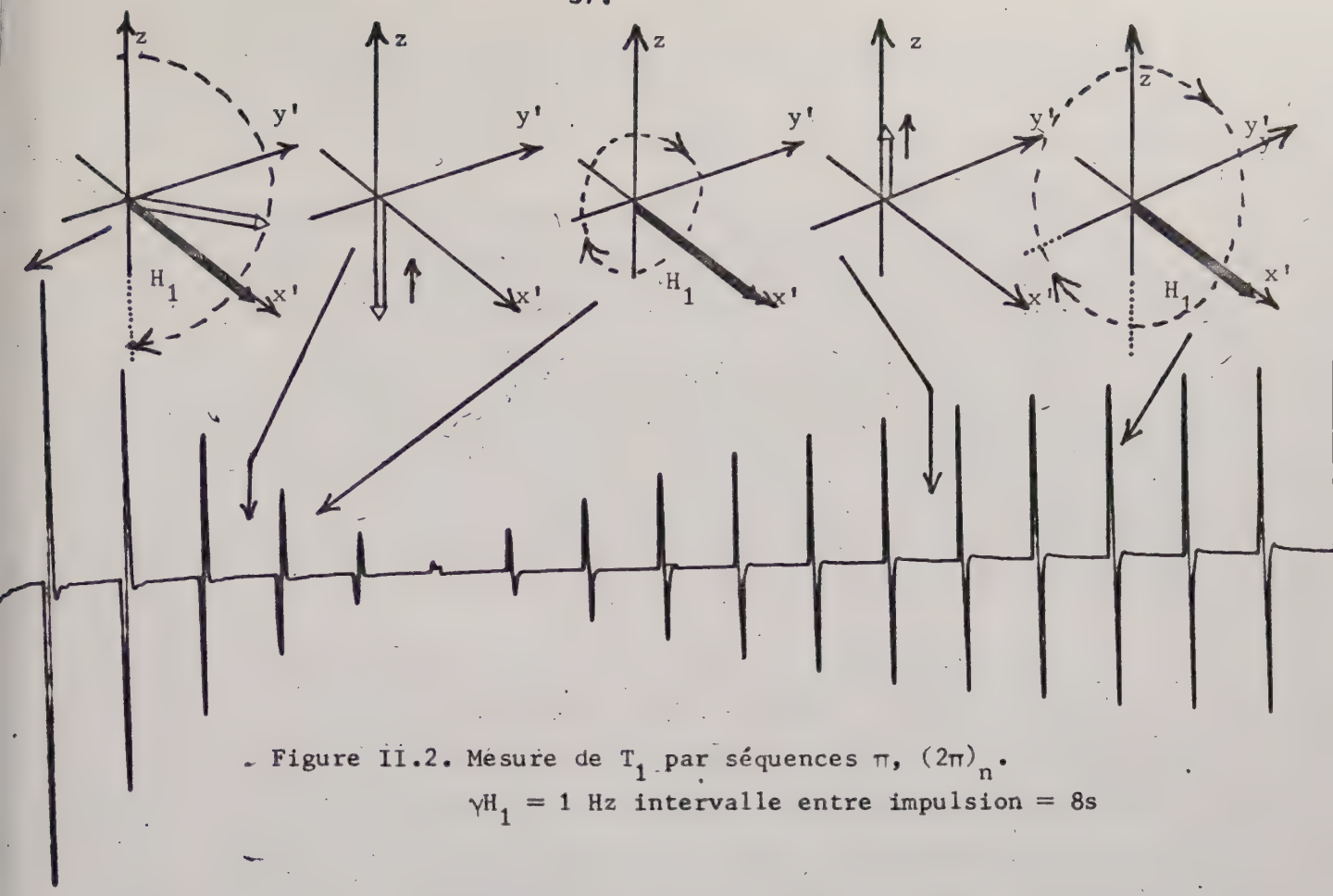


Figure II.2. Mesure de T_1 par séquences π, $(2\pi)_n$.
γH_1 = 1 Hz intervalle entre impulsion = 8s

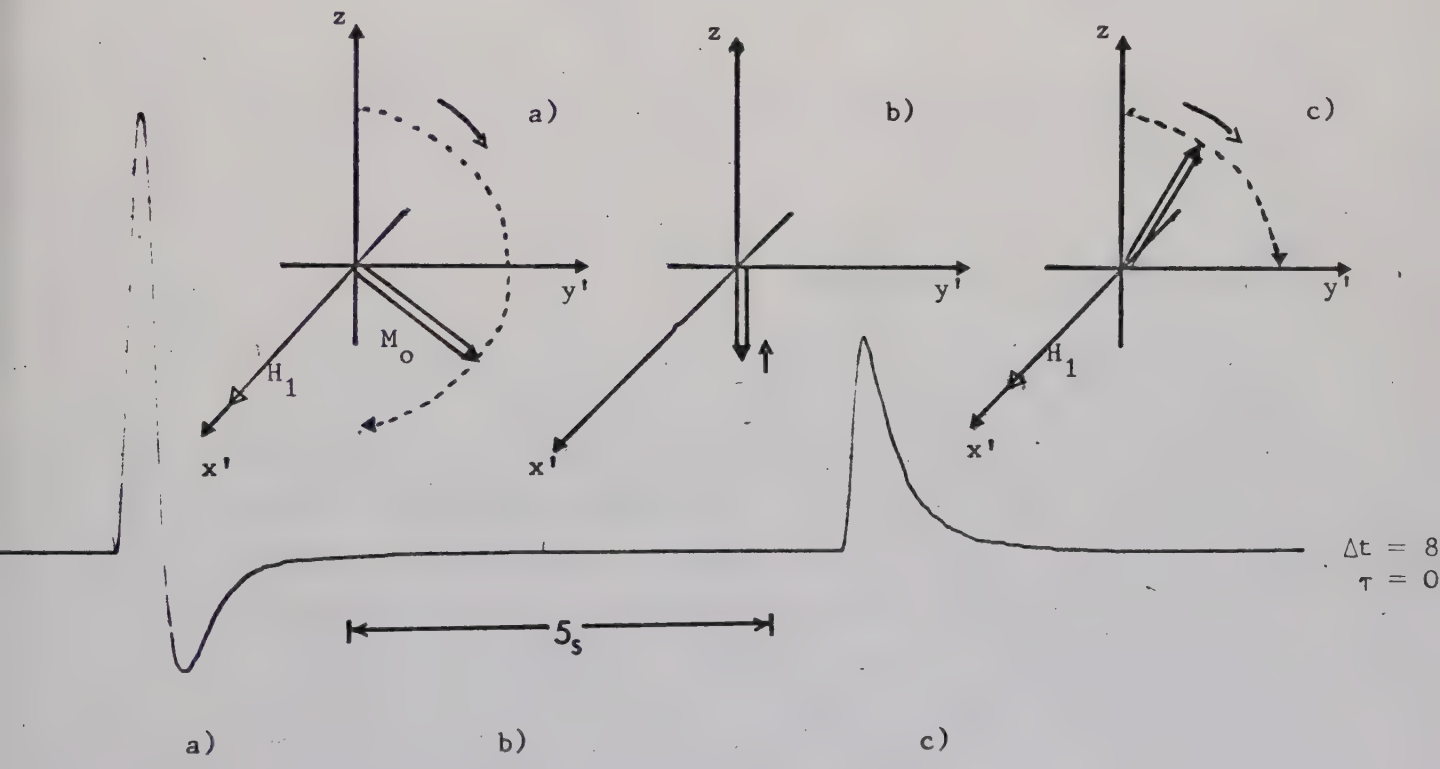


Figure II.3. Mesure de T_1 par la méthode π, t, $\pi/2$.
a) impulsion π
b) récupération de l'aimantation
c) impulsion $\pi/2$ et F.I.D.

relaxation T_1', valeur qui dépend du rythme impulsionnel. Lorsque l'intervalle entre impulsions 2π augmente T_1' tend vers T_1 que l'on mesure ainsi de manière asymptotique. L'expérience soit être répétée plusieurs fois.

La méthode π, t, $\pi/2$ - Figure II.3 - consiste à initialiser l'aimantation par une impulsion π,à attendre pendant une durée t puis à effectuer la mesure de $M_z(t)$ par une impulsion $\pi/2$ qui amène l'aimantation dans le plan x'O y'. L'ennui de cette méthode est qu'après l'opération de mesure il faille attendre la relaxation complète du système - soit cinq à six fois T_1 - pour effectuer une nouvelle expérience. Une autre solution proposée par Freeman est d'effectuer la mesure non par une impulsion $\pi/2$ mais par une impulsion 2π.

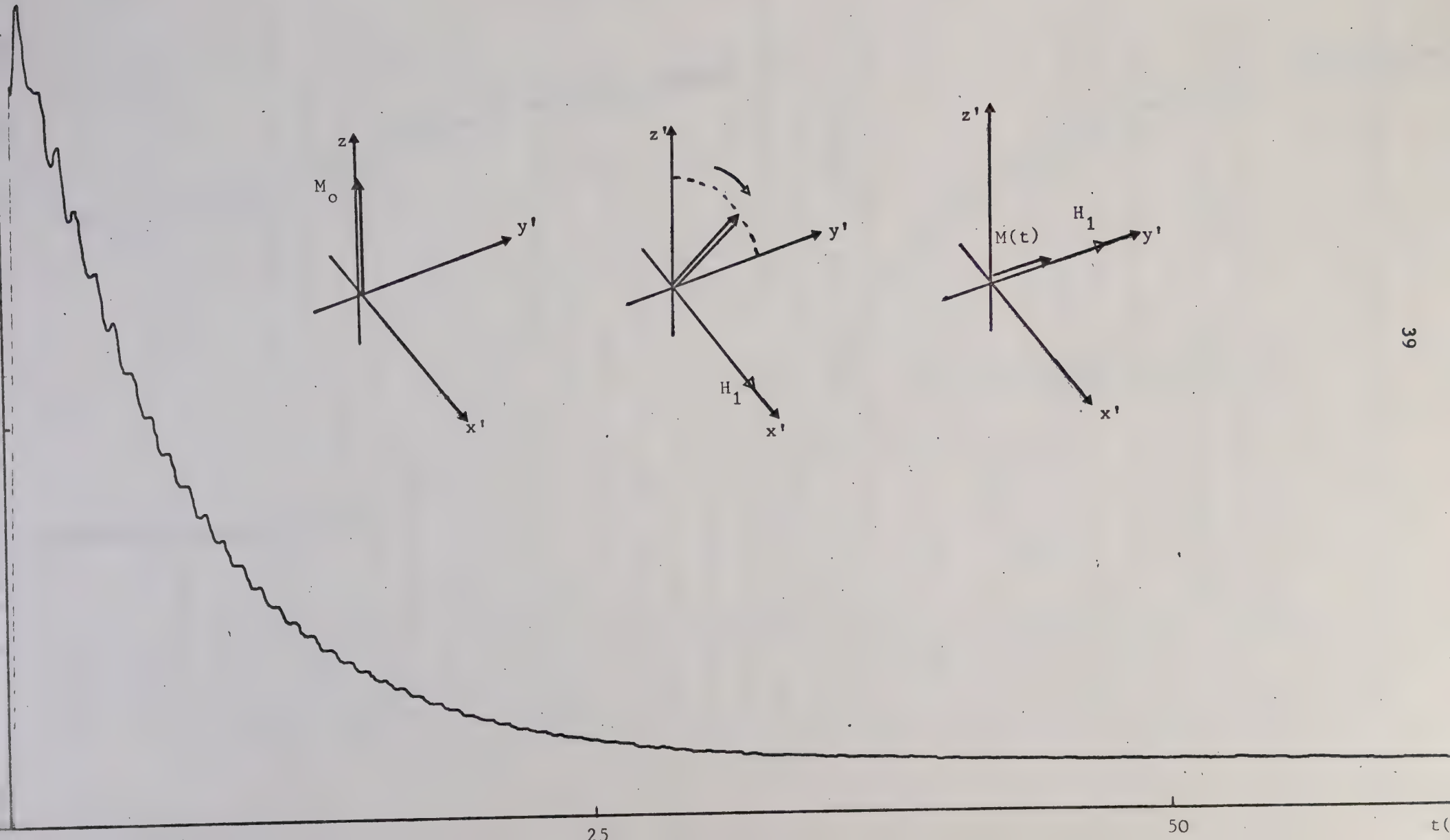
L'inconvénient majeur de ces méthodes, déjà étudiées de façon très détaillée /1/, provient de la difficulté à réaliser un bon ajustement de la durée des impulsions (ou de la valeur de H_1, ce qui revient au même). Ceci signifie que non compte-tenu des pertes d'aimantation qui s'effectuent au cours des impulsions /1/ /12/ et qui ont pour origine la relaxation T_1 et T_2, il faut réaliser des angles de rotation extrêmement précis et égaux à $\pi/2$, π ou 2π.

Néanmoins ces méthodes conservent un caractère spectaculaire et physiquement séduisant et des mesures assez précises sont permises.

b) Mesure de $T_{1\rho}$, "spin locking" /13//14//15/.

Le procédé consiste à aligner initialement l'aimantation dans le plan x'O y' perpendiculaire à H_o. La durée de l'impulsion est donc $\tau_{\pi/2} = \pi/2\ \gamma\ H_1$. A ce moment on oriente H_1 suivant le même sens que l'aimantation - sur la direction Oy' du référentiel tournant - Figure II.4. L'aimantation bloquée par H_1 évolue suivant la direction y' avec une constante $T_{1\rho}$. Dans les liquides en haute résolution $T_{1\rho} = T_2$. /1//16/. Le changement d'orientation du champ H_1 dans le référentiel tournant est obtenu par un déphasage de 90° effectué de manière instantanée à la fin de l'impulsion de π, au niveau de la tension de modulation. Si ΔH_o caractérise l'inhomogénéité du champ directeur sur l'ensemble

Figure II.4. Mesure de $T_{1\rho}$. Exemple avec $CHCl_3$ (5% dans CCl_4)
$T_{1\rho} \simeq 10$ s.



de l'échantillon, le champ effectif dans le référentiel tournant sera :

(II.16) $$H_{eff} = (H_1^2 + \Delta H_o^2)^{\frac{1}{2}}$$

pour un spin qui résonne à $\Delta H_o + H_o$.
Si $H_1 \gg \Delta H_o$, l'effet destructif de l'inhomogénéité sur l'aimantation - (*Free Induction Decay*) (F.I.D.)-sera empêché par l'action de H_1.

Si on envisage cette fois le phénomène dans le référentiel fixe du laboratoire on remarque que l'aimantation précesse autour de H_o en suivant exactement H_1. Le rôle de H_1 est donc bien de maintenir en phase les spins qui auraient tendance à s'écarter en raison de l'inhomogénéité.

c) Etude de l'évolution continue des raies.

Les méthodes impulsionnelles ont l'inconvénient de procéder de façon discrète. Or l'évolution des raies n'est décrite par une loi purement exponentielle que dans le cas du système de spins ½ identiques. Pour les systèmes plus compliqués que l'on rencontre en haute résolution l'évolution est plus complexe et on peut l'enregistrer de manière continue dans le temps. Pour obtenir la totalité de l'enregistrement il est possible de combiner les méthodes d'observation continue avec les procédés d'initialisation par impulsion. Comme il est nécessaire d'employer une faible valeur du champ d'observation, les signaux sont peu intenses et il devient indispensable de réaliser une série d'accumulations. Les expériences s'effectuent de façon cyclique. Pour augmenter la sensibilité des expériences de type classique qui consistent à saturer initialement la transition, il est préférable de réaliser une inversion initiale de l'aimantation par une impulsion π. L'initialisation est plus rapide que par saturation et plus précise en raison de l'absence d'un signal de distorsion /17//18/. Cette méthode est préférable à celle qui utilise une impulsion $\pi/2$ pour annuler l'aimantation car le début de l'expérience n'est plus altéré par la décroissance d'induction libre dans le champ inhomogène (F.I.D.) Figure II.5.

De la même manière il sera possible de suivre l'évolution d'une raie voisine de la raie inversée. L'intérêt de ce type

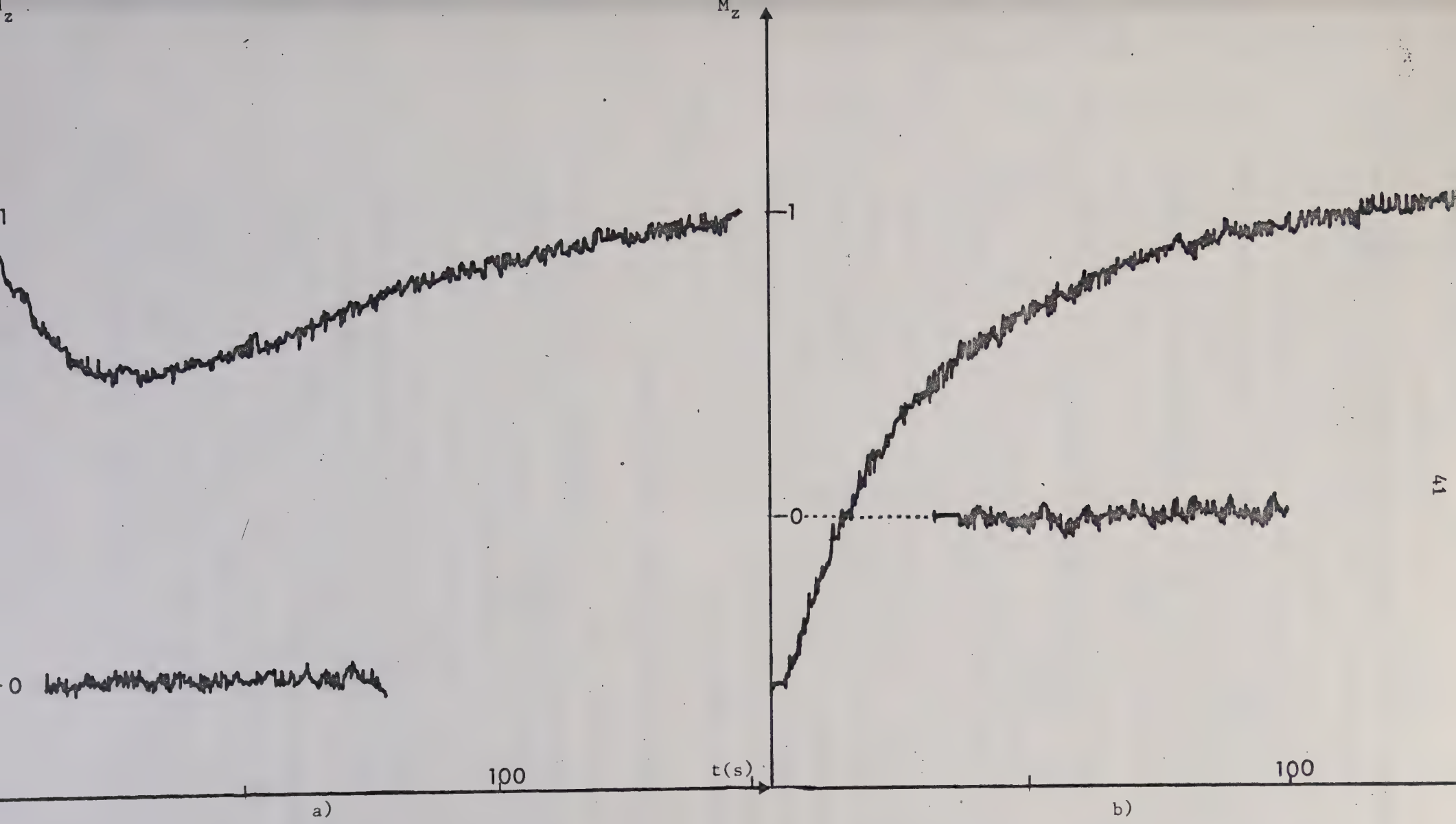


Figure II.5. Evolution continue d'une raie
a) Effet Overhauser Nucléaire Transitoire
b) Retour à l'équilibre après inversion partielle — Satellites protoniques du Silicium 29 dans Si H Cl_3
νH_1 = 0,02 Hz, νH_2 = 1,25 Hz, 64 accumulations à 30°C.

d'observation est lié au fait que l'intensité d'une transition qui n'est pas soumise au champ impulsionnel H_1 peut être néanmoins modifiée par effet Overhauser nucléaire. L'enregistrement de ce phénomène transitoire permettra la détermination de paramètres moléculaires en conjuguant les résultats des deux types d'expériences.

L'analyse du phénomène sera indiquée au chapitre IV dans le cas du système de deux spins couplés.

II.2. Réalisation des montages expérimentaux.

Le dispositif que nous proposons et qui est destiné à réaliser les expériences de relaxation sur les raies d'un spectre de haute résolution dérive directement du principe du spectromètre conventionnel -ici Varian HA 100 - utilisant la détection par modulation du champ magnétique directeur H_o fonctionnant dans le mode de balayage en fréquence. L'audiofréquence servant à la stabilisation du rapport champ fréquence sera maintenue de façon permanente et seules les tensions audiofréquences d'observation ou d'initialisation de l'aimantation seront appliquées de manière discontinue.

II.2.1. Fonctionnement général du spectromètre.

La figure II.6 indique les adaptations apportées au spectromètre HA 100 pour l'étude sélective de la relaxation /19/. Nous avons tiré parti du fait que le spectromètre présentait deux bobines de modulation du champ magnétique H_o, les bobines alternatives A et les bobines directes D utilisées habituellement pour le découplage. Nous pouvons définir deux voies d'étude, d'où possibilité d'une double observation : une voie interne correspond à l'emploi conventionnel du spectromètre fonctionnant en "mode HA". Nous n'avons représenté sur la figure II.6 que les organes servant à l'observation des transitions induites par un champ que nous appellerons H_1. Cas du balayage en fréquence. Une voie externe est réalisée de la façon suivante : le signal de modulation est fourni par un oscillateur extérieur (OSC EXT) -Hewlett Packard 4204 A- et il est appliqué aux bobines directes D à travers un dispositif de commutation. Ce dispositif est

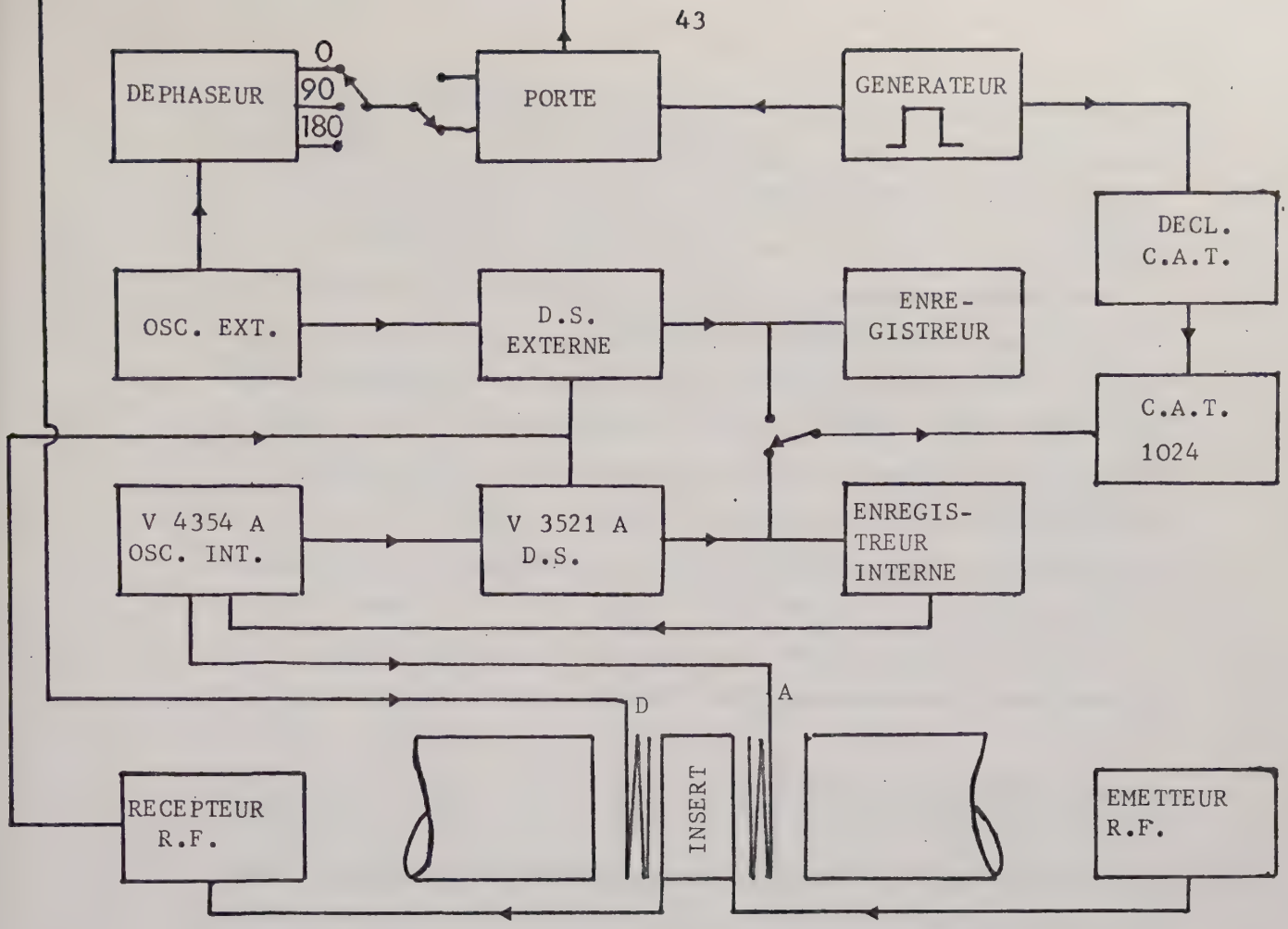


Figure II.6. Schéma général du spectromètre pour la double observation

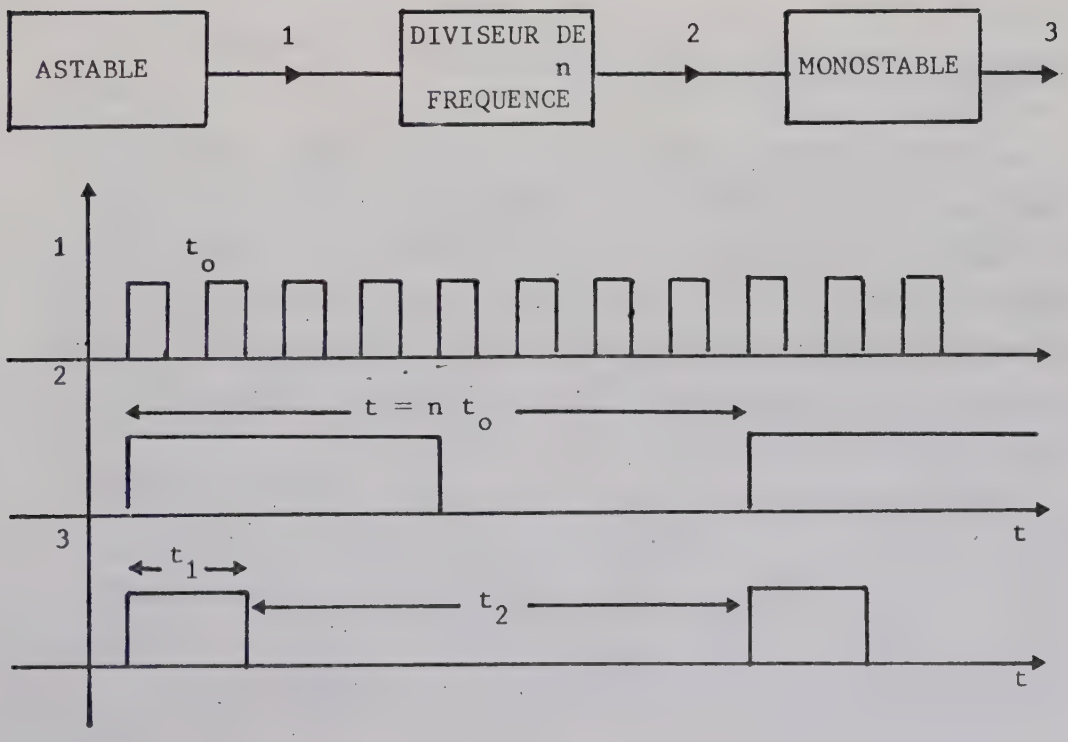


Figure II.7. Principe de la commande des séquences d'impulsions.

réalisé à l'aide d'une porte analogique (PORTE) commandée par un générateur de tension rectangulaire. Ce générateur délivre une tension en créneaux dont la durée t_1 et l'espacement t_2 sont choisis en fonction de l'expérience - Figure II.7 - Il peut aussi commander le déclenchement de l'accumulateur CAT 1024 par l'intermédiaire d'un transistor à effet de champ faisant office de chopper. On peut intercaler un déphaseur (0°-90° - 180°) entre l'oscillateur extérieur et la porte de commutation. Nous appellerons H_2 le champ créé sur la première bande latérale par modulation à travers les bobines directes. Les phénomènes induits par le champ H_2 sont analysés sur la voie externe à l'aide d'une détection synchrone (D.S.) modèle PAR 128 La valeur de H_2 peut être déterminée par les oscillations de Torrey comme il est indiqué en II.1.2.

II.2.2 Schéma des expériences.

Le générateur de tension rectangulaire peut commander une porte analogique à deux voies - Figure II.6 - Pendant la période haute t_1 le champ radiofréquence d'amplitude H_2 de fréquence ν_2 et de phase φ_2 est appliqué aux bobines directes ; pendant la période basse t_2 est appliqué un champ H_2' de fréquence ν_2' et de phase φ_2' aux bobines directes ou alternatives suivant le type d'expérience réalisée.

a) Mesures de T_1, $T_{1\rho}$ et $T_{2\rho}$ (Table II.3).

On n'utilisera que les bobines directes avec $\nu_2 \equiv \nu_2'$. Dans la méthode des échos rotatoires conduisant à $T_{2\rho}^{-1} = T_1^{-1} + T_2^{-1}$, une inversion périodique de la phase φ_2 permet de compenser l'inhomogénéité de H_2. Cette inversion s'effectue automatiquement si on adresse sur les deux voies de la porte analogique deux signaux de modulation en opposition à l'aide du déphaseur intermédiaire. Figure II.6.

Pour les mesures de $T_1(\pi, (2\pi)_n)$ et $(\pi, t, \pi/2)$ on doit modifier la durée de la période haute t_1, c'est-à-dire donner la valeur $\tau/2$ puis τ dans un cas ou bien $\tau/2$ puis $\tau/4$ dans l'autre cas - cf la relation II.15 - Cette opération impose un préréglage des séquences de tension rectangulaire. La mesure de $T_{1\rho}$

nécessite un déphasage de 90° du champ H_2 une fois l'aimantation alignée dans le plan perpendiculaire à H_o par une impulsion de durée $\tau/4$. Ce déphasage peut être commandé manuellement pendant l'initialisation de l'aimantation.

	$T_{2\rho}$	$T_1(\pi,(2\pi)_n)$	$T_1(\pi,t,\pi/2)$	$T_{1\rho}$
t_1	$t_1 = t_2$	$\tau/2$ puis $(\tau)_n$	$\tau/2$ puis $\tau/4$	$\tau/4$
t_2	$t_2 = t_1$	$t_2 > t_1$	$t_2 > t_1$	$t_2 \gg t_1$
H_2	$\gamma H_2 t_1 = 2k\pi$ ou $(2k+1)\pi$	$\gamma H_2 \tau = 2\pi$	$\gamma H_2 \tau = 2\pi$	$\gamma H_2 \tau = 2\pi$
H_2'	$H_2' = H_2$	0	0	$H_2' = H_2$
$\varphi_2' - \varphi_2$	180°	0	0	90°

Table II.3. Conditions expérimentales pour les mesures de T_1, $T_{1\rho}$ et $T_{2\rho}$.

b) Etude de l'évolution continue d'une raie (Table II.4).

On utilisera les bobines directes D pour réaliser l'impulsion d'initialisation. Les bobines alternatives A servent alors à l'observation continue par l'intermédiaire du champ H_1 non saturant délivré par l'oscillateur interne du spectromètre. L'observation est donc faite par le spectromètre lui-même mais il est possible de réaliser une observation simultanée sur la voie externe en donnant à H_2 une valeur non saturante. Il est donc possible d'étudier sélectivement et simultanément deux régions distinctes du spectre. Le montage permet évidemment la méthode de saturation initiale classique qui est plus longue compte tenu du temps nécessaire à cette saturation.

	Saturation puis récupération	Inversion puis récupération	Effet Overhauser transitoire
t_2 / t_1	$\simeq 1$	$\gg 1$	$\gg 1$
H_2	$\gamma^2 H_2^2 T_1 T_2 > 1$	$\gamma H_2 \tau = 2\pi$	$\gamma H_2 \tau = 2\pi$
H_2'	$H_2' = H_1$ $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$	$H_2' = H_1$ $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$	$H_2' = H_1$ $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$
ν_2' / ν_2	1	1	$\neq 1$
Decl. CAT	après saturation	à la fin de l'impulsion π	à la fin de l'impulsion π

Table II.4 Conditions expérimentales pour l'observation continue.

II.2.3. Séquences d'impulsions.

Les impulsions de radiofréquence sont obtenues en adressant aux bobines de modulation des trains d'audiofréquence dont l'amplitude est choisie par un réglage préliminaire et dont la durée dépend de celle du niveau haut ou bas d'une tension de commande rectangulaire. Figure II.7

Le principe adopté lors de la construction de ce générateur est le suivant /20/ :

Un multivibrateur astable délivre une tension carrée de période t_o appliquée à l'entrée d'un diviseur de fréquence. La période du signal rectangulaire est ainsi $t = N\, t_o$ où N est le facteur de division. Le front montant déclenche un univibrateur monostable qui détermine la durée t_1 de la partie haute du signal de commande. Le monostable revient à sa position de repos dans l'attente du prochain front montant, donc cette période de repos est la durée t_2 de la partie basse de la tension de commande. On a bien $t = N\, t_o = t_1 + t_2$.

Le signal de commande est ensuite transformé en signal symétrique ($\pm$ 12 V) par un circuit mémoire bistable adaptateur de tension. Cette tension est utilisée pour bloquer ou ouvrir une porte analogique (ou un ensemble de portes analogiques) classique à deux voies utilisant deux transistors à effet de champ de types opposés. Une porte analogique simplifiée peut d'ailleurs être utilisée pour déclencher l'accumulateur de signaux soit au front montant soit au front descendant de la tension de commande, suivant le choix.

La modification du rythme des impulsions peut s'effectuer sans problème en cours d'expérience, soit en jouant sur la période propre du monostable t_1 soit en agissant sur le facteur de division N ou bien sur t_o. Toutes les valeurs étant préréglées définitivement - cf table II.5 - ou avant l'expérience.

	Grandeur déterminée	Préréglage "fixe"	Préréglage "variable"
ASTABLE	t_o	0,01 à 0,1s ; pas 0,01s 0,1 à 1s ; pas 0,1s 1 à 10s ; pas 1s	0 à 15 s en continu
DIVISEUR FREQUENCE	$t = N\, t_o$	N = 1 - 2 - 4 - 8 - 16 - 32 - 64	
MONOSTABLE	t_1	0,1 à 1s ; pas 0,1s 1 à 10s ; pas 1s 10 à 100s ; pas 10s	0,1 à 1000 s en continu

Table II.5 Séquences délivrées par le générateur de commande. Deux modes sont possibles : pas à pas ou bien en continu.

II.2.4. Dispositifs utilisés.

. Générateur de signaux rectangulaires.

Astable et Bistable : Amplificateur Opérationnel Signetics 2741 V

Diviseur de fréquence : Circuits TTL Signetics 74-76 JK

Monostable : Amplificateur Operationnel Signetics NE 555 V

. Portes Analogiques et déclenchement de l'accumulateur.

Transistors à effet de champ : 2N3819 Canal N
2N3820 Canal P

Amplificateurs opérationnels : Signetics 2741 V

. Déphaseur

Amplificateurs opérationnels : Signetics 2741 V

. Oscillateur extérieur

Hewlett-Packard 4204 A (10 Hz - 1 MHz)

. Détecteur synchrone extérieur

Modèle PAR 128 0,1 Hz - 100 kHz

. Enregistreur extérieur

Mooseley 2D - 2M

II.3. Discussion : Avantages comparés de la méthode impulsionnelle et de la méthode continue.

II.3.1. Utilisation de la hauteur de raie pour mesurer M_z

Le régime d'observation continue est réalisé au moyen d'un champ non saturant. Pour vérifier si la condition est satisfaite on peut constater que la hauteur du pic étudié est proportionnelle à l'amplitude du champ d'observation /21//22/. Toutefois ce critère expérimental mérite une analyse que nous devons d'ailleurs étendre à tout le déroulement de l'expérience mixte : initialisation par pulse π - observation continue.

L'application instantanée d'un champ H_1 de valeur élevée créée la rotation de l'aimantation dans le référentiel tournant. Elle évolue avec les constantes de temps (cf I.2.2)

$$\text{(II.16)} \qquad \lambda, \lambda' = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right) \pm \frac{1}{2} i \left[\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)^2 + 4\gamma^2 H_1^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Si $\gamma H_1 \gg \Delta\omega + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ où $\Delta\omega$ représente la largeur de raie de la transition excitée, la rotation de l'aimantation a lieu à la vitesse angulaire γH_1. Cette rotation arrêtée au bout d'un

demi-tour amène bien l'aimantation dans un sens opposé et son amplitude est inchangée si de plus $\gamma H_1 \gg \pi \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$.

Donc la valeur initiale de M_z - soit $-M_o$ - est indépendante de la valeur de H_1 utilisée, si toutefois cette dernière valeur est assez grande.

Une fois l'opération de retournement terminée, on substitue à la valeur précédente de H_1 une seconde valeur très faible, à la fréquence exacte de la résonance, on enregistre donc un signal proportionnel à la hauteur de la raie. En champ infiniment homogène, le signal d'absorption a pour hauteur :

$$H(\Delta\omega) = \frac{\pi \gamma H_1 M_z}{(1 + \gamma^2 H_2^2 T_1 T_2)^{1/2}} f_{B_2}(\Delta\omega) \qquad \text{(II.17)}$$

avec

$$\left| \begin{array}{l} f_{B_2}(\Delta\omega) = \dfrac{B_2}{\pi} \dfrac{1}{1 + B_2^2 \Delta\omega^2} \\ B_2^{-1} = T_2^{-1} (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \end{array} \right. \qquad \text{(II.18)}$$

Expressions où nous avons conservé la notation d'Abragam /23/. En champ inhomogène, lorsqu'on se déplace en dehors de la résonance un signal persiste et la hauteur lue à une distance spectrale $\Delta\omega$ est :

$$H(\Delta\omega) = \frac{\pi \gamma H_1 M_z}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} h(\Delta\omega + x) f_{B_2}(x)\, dx \qquad \text{(II.19)}$$

où $h(\Delta\omega)$ représente la distribution des spins créée par l'inhomogénéité.

Si nous admettons l'existence d'une distribution de Lorentz nous obtenons :

$$H(\Delta\omega) = \frac{\gamma H_1 M_z}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} f_{\frac{B_2 K}{B_2 + K}}(\Delta\omega) \qquad \text{(II.20)}$$

avec

$$f_{\frac{B_2 K}{B_2 + K}} = \frac{B_2 K}{\pi (B_2 + K)} \frac{1}{1 + \left(\frac{B_2 K}{B_2 + K} \right)^2 \Delta\omega^2} \qquad \text{(II.21)}$$

et

$$h(\Delta\omega) = \frac{K}{\pi} \frac{1}{1 + K^2 \Delta\omega^2} \qquad \text{(II.22)}$$

K représentant la demi-largeur créée par l'inhomogénéité.

Intéressons nous à la hauteur du pic de résonance, il vient :

$$\text{a)} \quad H(0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma H_1 T_2 K M_z}{K(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) + T_2 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(II.23)}$$

$$\text{b)} \quad H(0) = \gamma H_1 \frac{T_2 K}{T_2 + K} M_z \quad \text{si} \quad \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$$

Nous pouvons ainsi représenter la variation de la hauteur de la raie en fonction de la valeur de H_1. C'est une courbe qui présente un maximum mais qui vers les faibles valeurs de H_1, donne des indications sensiblement proportionnelles à H_1.
Posons dans la relation (II.23) a)

$$u = (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \qquad \text{(II.24)}$$

Un calcul sans difficulté permet de montrer que les extremums de la courbe $H(0) = f(H_1)$ sont obtenus pour :

$$u^2 - 2 = \frac{T_2}{K} \cdot \frac{1}{u} \qquad \text{(II.25)}$$

Cette équation se résoud graphiquement une fois K et T_2 connus, la solution $u > 0$ existe toujours et elle est supérieure à 2.

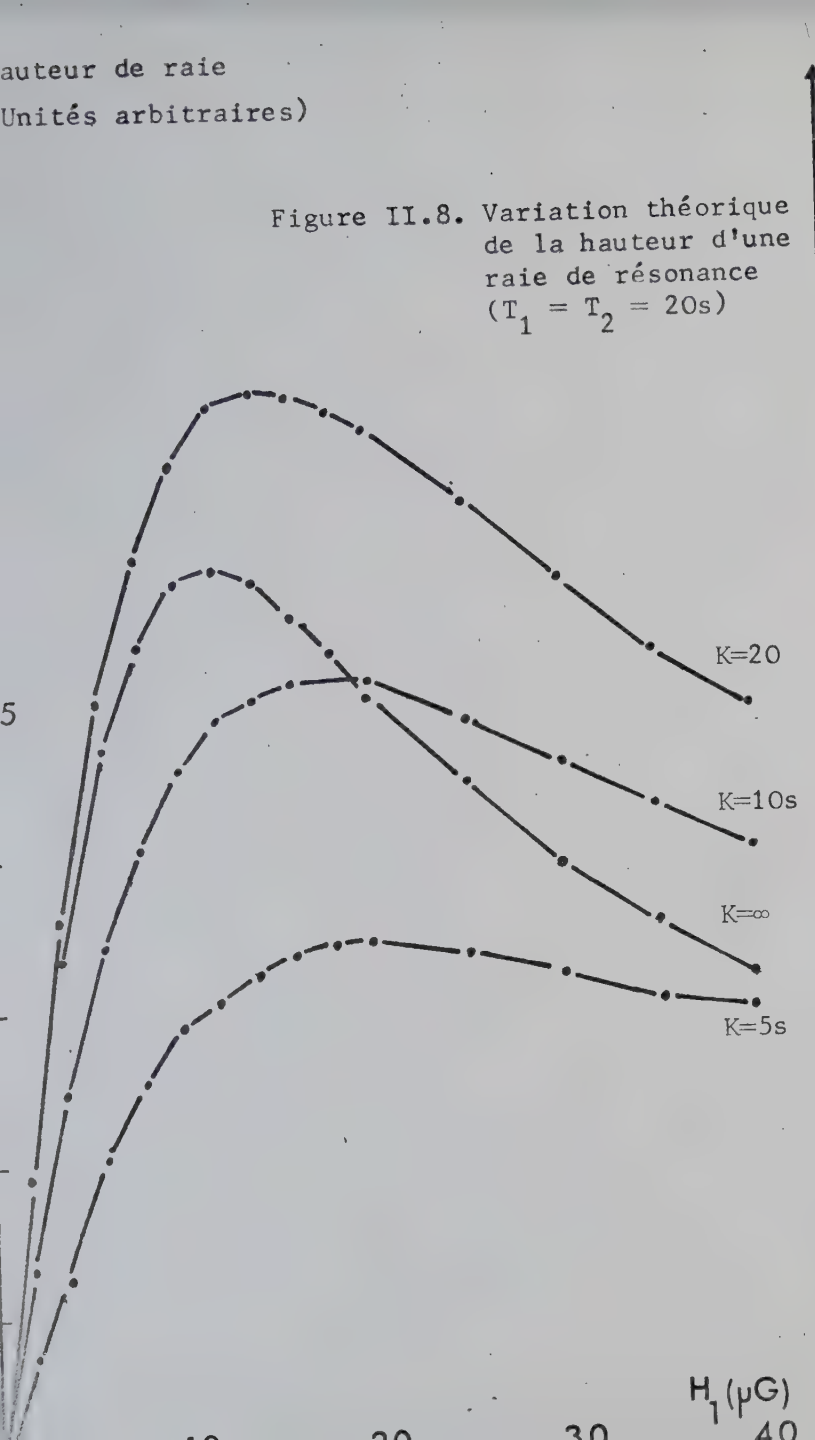
K	$T_2/2$	T_2	$2\,T_2$	∞
γH_1	$1{,}48(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$	$1{,}27(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$	$1{,}20(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$	$(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$

Table II.6. Valeurs de γH_1 donnant le maximum de H(0) pour différentes inhomogénéités caractérisées par K.

La figure II.8 montre la variation théorique de la hauteur du pic de résonance lorsque H_1 augmente - pour différentes valeurs

auteur de raie
Unités arbitraires)

Figure II.8. Variation théorique de la hauteur d'une raie de résonance ($T_1 = T_2 = 20s$)



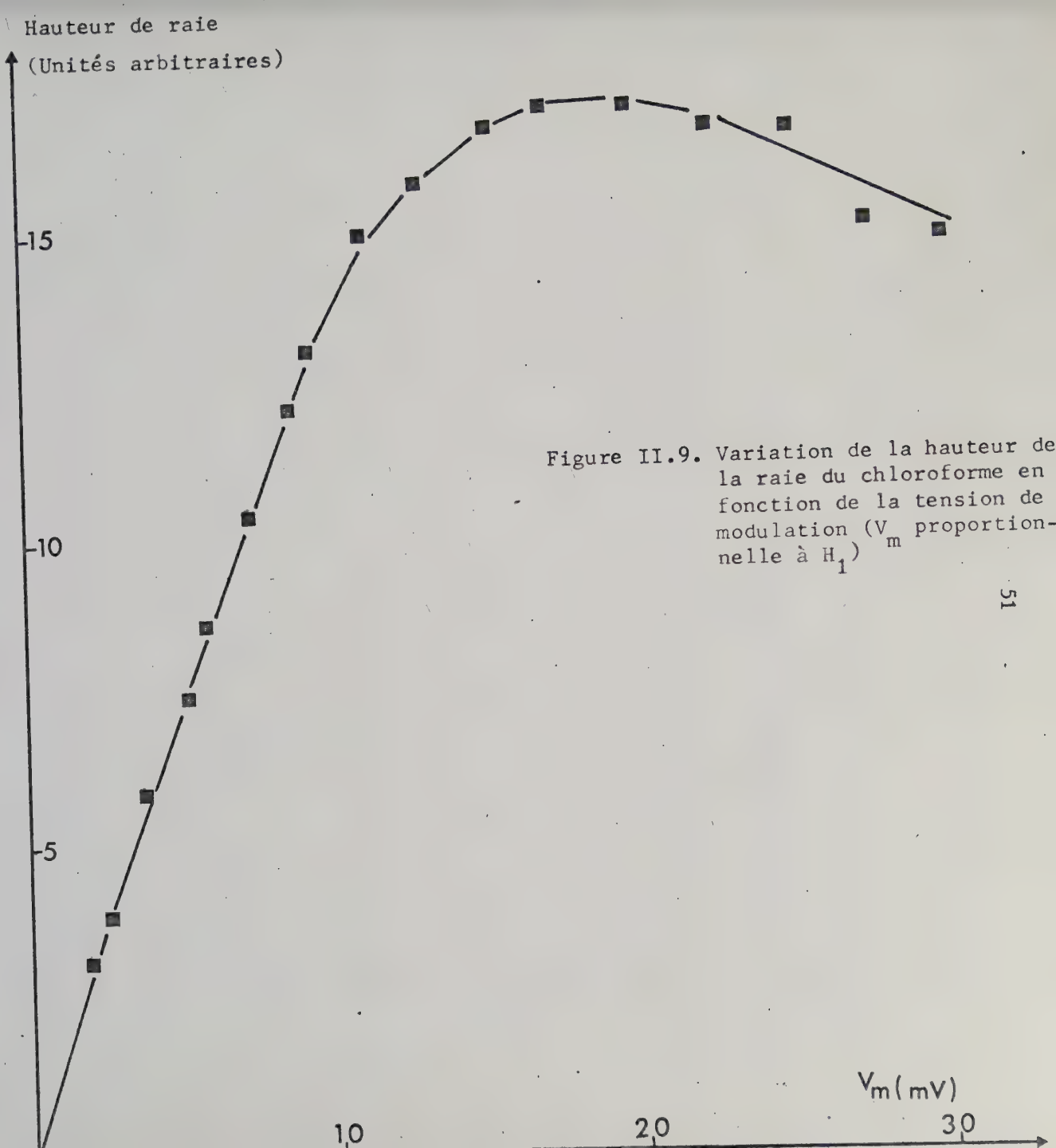


Figure II.9. Variation de la hauteur de la raie du chloroforme en fonction de la tension de modulation (V_m proportionnelle à H_1)

de K. La figure II.9 indique le résultat de l'expérience effectuée sur le pic du chloroforme (*Reference* Varian). Elle montre bien que la hauteur du pic est proportionnelle à l'amplitude du champ H_1 pour les valeurs faibles.

II.3.2. Possibilités et limitations de la méthode.

L'observation continue a l'avantage de donner l'évolution complète des raies étudiées mais elle correspond à des conditions d'emploi du spectromètre assez sévères : en effet les enregistrements par accumulation sont longs et nécessitent une haute stabilité de l'appareillage. Stabilité au niveau du rapport champ-fréquence, et au niveau du contrôle de l'homogénéité ce qui requiert un préréglage long et patient du spectromètre.

Néanmoins la bonne reproductibilité des expériences faites sur des durées très différentes et allant jusqu'à plusieurs heures prouve que la méthode est fiable.

D'autre part l'utilisation du canal d'observation extérieur permet un contrôle permanent de la bonne tenue des impulsions "initialisantes" qui sont enregistrées.

L'automatisation complète du dispositif n'oblige pas l'expérimentateur à une présence constante.

Sur les enregistrements obtenus à l'accumulateur CAT 1024 la détermination de l'instant initial ne pose aucun problème si le déclenchement se produit à la fin de l'impulsion "initialisante". Il reste malheureusement des fluctuations de signal assez importantes qui persistent pendant près d'une seconde. Le phénomène semble dû au passage de la valeur de H_1 élevée (impulsion) à une valeur plus faible car il ne se produit pas lors des mesures de $T_{1\rho}$ où seul intervient un déphasage.

Par suite nous serons limités, dans les mesures de T_1 à des temps de l'ordre de quelques secondes tandis que pour T_2 seule la rapidité de l'enregistreur intervient, on peut atteindre quelques dizaines de millisecondes.

BIBLIOGRAPHIE Chapitre II

/1/ a. R. FREEMAN et S. WITTEKOEK Proceedings du XVe Colloque AMPERE, North Holland Publishing Company, Grenoble (1968)

b. R. FREEMAN et S. WITTEKOEK J. Magn. Res. 1, 233, (1969)

c. R. FREEMAN et S. WITTEKOEK et R.R. ERNST J. Chem. Phys. 52, 1529, (1970)

/2/ J.E. ANDERSON, J. STEELE et A. WARNICK Rev. Sc. Instrum. 38, 1139, (1967)

/3/ M. CHIEN, E.T. SAMULSKI et C.G. WADE Rev. Sc . Instrum. 43, 1830, (1972)

/4/ A.L. VANGEET et D.N. HUME Anal. Chem. 37, 979, (1965)

/5/ S. BROWNSTEIN et V. BYSTROV Can. J. Chem. 48, 243, (1970)

/6/ R. KARPLUS Phys. Rev. 73, 1027, (1948)

/7/ W.A. ANDERSON Rev. Sc. Instrum. 33, 1160, (1962)

/8/ W.A. ANDERSON Phys. Rev. 102, 151, (1956)

/9/ H.C. TORREY Phys. Rev. 76, 1059, (1949)

/10/ J.D. BALDESCHWIELER J. Chem. Phys. 40, 459, (1964)
L.R. ANDERS et J.D. BALDESCHWIELER ibid 43, 2147, (1965)

/11/ I. SOLOMON Phys. Rev. Letters, 2, 301, (1959)

/12/ A. KUMAR et C.S. JOHNSON Jr. J. Magn. Res. 7, 55, (1972)

/13/ I. SOLOMON Comptes Rendus Acad. Sc. Paris 248, 92, (1959)

/14/ B.D. SYKES et J.M. WRIGHT J. Chem. Phys. 40, 459, (1964)

/15/ J.W. NEELY et T.R. KRUGH J. Magn. Res. 9, 84, (1973)

/16/ J.S. BLICHARSKI Acta Phys. Pol. 41A, 223, (1972)

/17/ A.L. VANGEET Anal. Chem. 40, 304, (1968)

/18/ J.E. ANDERSON et R. ULLMAN J. Phys. Chem. 71, 4133, (1967)

/19/ A. BRIGUET, J.L. CULTY, J.C. DUPLAN et J. DELMAU J. Phys.(E) à paraître (1974)

/20/ J.L. CULTY DEA (LYON 1973)

/21/ J.C. DUPLAN Thèse (LYON 1972)

/22/ E.G. FINER et R.K. HARRIS J. Chem. Soc. D Chem. Comm. 2, 42, (1969)

/23/ A. ABRAGAM "Les principes du magnétisme nucléaire" P.U.F. 1961, Chapitre III p. 48

C H A P I T R E III

CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION EN MILIEU LIQUIDE

Dans le premier chapitre nous avons indiqué le formalisme et obtenu les équations générales d'évolution des systèmes de spins. Dans le cas particulier du spin 1/2 et de deux spins couplés cette étude montre que l'on peut atteindre expérimentalement les vitesses de relaxation (termes $R_{ijk\ell}$). Ceci nous a amenés à développer l'étude expérimentale du second chapitre. Avant de relier les résultats des mesures aux paramètres moléculaires nous devons présenter les différentes interactions aléatoires qui, en milieu liquide, déterminent la relaxation et auxquelles correspond un Hamiltonien de perturbation - cf. I.1. Les probabilités de transitions par unité de temps, créées par ces champs aléatoires sont proportionnelles aux densités spectrales de ces derniers. Le coefficient de proportionnalité dépend de la nature de l'interaction et le spectre de fréquence de la façon dont fluctue le champ, donc du mouvement du liquide. Après avoir examiné les différents types d'interactions, nous présenterons les modèles de diffusion qui permettent le calcul des temps de relaxation et les relient aux paramètres de la dynamique moléculaire. Enfin nous reviendrons au formalisme en appliquant les résultats obtenus au cas de deux spins couplés scalairement.

III.1. Les différents mécanismes de relaxation.

Nous devons au préalable rappeler les principaux résultats théoriques du chapitre I et qui serviront de base au calcul des

vitesses de relaxation

$$\frac{d}{dt}\rho_{ij}(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho(t), \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1(t)]_{ij} + \sum_{k,\ell} R_{ijk\ell}\,\delta(\omega_{ij} - \omega_{k\ell})(\rho_{k\ell}(t)-\rho_{k\ell}(0))$$

avec

$$R_{ijk\ell} = \frac{1}{2\hbar^2}\{J_{ik\ell j}(\omega_{ik}) + J_{\ell jik}(\omega_{\ell j})\}$$

$$- \frac{1}{2\hbar^2}\{\delta_{ik}\sum_m J_{miim}(\omega_{mi}) + \delta_{\ell j}\sum_m J_{jmmj}(\omega_{jm})\}.$$

$$J_{ik\ell j}(\omega_{ik}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ik\ell j}(\tau)\, e^{-i\omega_{ik}\tau}\, d\tau$$

$$G_{ik\ell j}(\tau) = \overline{< i\,|\mathcal{H}_r(t-\tau)\,|\,k><\ell\,|\mathcal{H}_r(t)\,|\,j>}$$

L'ensemble de ces relations montre que la connaissance du champ fluctuant $\mathcal{H}_r(t)$ est nécessaire au calcul de la fonction de corrélation $G_{ik\ell j}(\tau)$ qui permet de déterminer les coefficients de Redfield. On peut par exemple utiliser ce formalisme pour calculer les temps de relaxation T_1 et T_2 d'un spin ½ soumis à des champs locaux /1/. On retrouve la relation $T_1 = T_2$ valable lorsque les champs locaux ont un caractère isotrope et si de plus l'approximation du rétrécissement extrême est réalisée.

Ces hypothèses seront vérifiées dans la plupart des cas, les liquides utilisés sont en effet très mobiles et les temps de corrélations très courts devant la période de la résonance.

Afin de calculer les fonctions de corrélation il convient aussi de préciser la nature puis la forme des Hamiltoniens aléatoires. Dans un premier temps nous allons recenser les interactions qui interviennent en nous efforçant de les écrire sous la forme générale d'un produit d'une fonction de spin par une fonction de milieu.

Au niveau de chaque spin nucléaire nous pouvons distinguer suivant leur origine, différents types de champs locaux.

III.1.1. Interactions dipolaires magnétiques nucléaires.

Il s'agit d'une interaction dipolaire magnétique directe entre deux spins et elle est modulée par leur mouvement relatif. L'Hamiltonien s'écrit :

$$(III.1)\quad \mathcal{H}_D = \gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left(\frac{\vec{I}_1.\vec{I}_2}{r_{12}^3} - 3\,\frac{(\vec{I}_1.\vec{I}_2)(\vec{r}_{12}.\vec{r}_{12})}{r_{12}^5}\right)$$

Interaction qui peut s'écrire sous forme de produits de fonctions de spins par des fonctions de milieu.

$$(III.2)\qquad \mathcal{H}_D = -\sum_{-2}^{+2} A^q\, F^q\,(t)$$

avec, fonctions de spin :

$$(III.3)\quad \left|\begin{array}{l} A^{o} = I_{1z}\, I_{2z} - \frac{1}{4}(I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) \\ A^{\mp 1} = I_1^{\pm}\, I_{2z} + I_{1z} I_2^{\pm} \\ A^{\mp 2} = I_1^{\pm}\, I_2^{\pm} \end{array}\right.$$

et, fonctions de milieu

$$(III.4)\quad \left|\begin{array}{l} F^{o} = k(1 - 3\cos^2\theta) \\ F^{\mp 1} = \left(\mp\frac{3}{2}\right) k \sin\theta\cos\theta\, e^{\mp i\varphi} \qquad k = \dfrac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3} \\ F^{\mp 2} = \left(\mp\frac{3}{4}\right) k \sin^2\theta\, e^{\mp 2i\varphi} \end{array}\right.$$

Les angles θ et φ représentent la direction entre les deux noyaux 1 et 2 dans le référentiel du laboratoire et sont donc fonctions aléatoires du temps.

Dans ce type d'interaction nous séparerons trois cas :
i) les noyaux 1 et 2 appartiennent à la même molécule, ils sont tous les deux de spin ½ et sont couplés scalairement. Notons $\mathcal{H}_{DD}$ l'Hamiltonien.
ii) les noyaux 1 et 2 appartiennent à la même molécule, ne sont pas couplés ou bien sont de spin différent. Nous noterons $\mathcal{H}_{Y\text{-}D}$

l'Hamiltonien.

iii) les noyaux 1 et 2 appartiennent à des molécules différentes. Nous appelons $\mathcal{H}_{X-D}$ l'Hamiltonien.

III.1.2. Interactions aléatoires de type Zeeman.

L'Hamiltonien Zeeman d'un système de spins couplés et placés dans un champ magnétique directeur H_o s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z(t) = - \Sigma_i \gamma_i \vec{I}_i \vec{H}_o(1 - \sigma) - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \vec{I}_i . \vec{I}_j \qquad \text{(III.5)}$$

où σ est le tenseur d'anisotropie d'écran et J_{ij} la constante de couplage des deux noyaux i et j.

Le tenseur d'anisotropie résulte de la structure moléculaire et le mouvement de la molécule crée au niveau du spin i un champ fluctuant dont les composantes sont, dans le référentiel du laboratoire /2/.

$$\left| \begin{array}{l} H_x = - \sigma_{xz}(t) H_o \\ H_y = - \sigma_{yz}(t) H_o \\ H_z = - \sigma_{zz}(t) H_o \end{array} \right. \qquad \text{(III.6)}$$

Relation qui définit la fonction de milieu. Les composantes du tenseur d'anisotropie dans le référentiel du laboratoire sont calculées à partir des composantes dans un référentiel lié à la molécule, référentiel réalisé de préférence par les axes principaux du tenseur. Ce sont donc des fonctions aléatoires du temps. Le passage des axes principaux du tenseur au référentiel fixe s'effectue d'ailleurs par des rotations d'angle d'Euler qui déterminent la position moléculaire à chaque instant.

De la même manière l'examen de l'Hamiltonien Zeeman montre qu'il y a possibilité d'une interaction scalaire aléatoire.

$$\mathcal{H}_{SC} = h J_{ij} \vec{I}_i . \vec{I}_j(t) \qquad \text{(III.7)}$$

Cette interaction survient lorsque le noyau j a, dans ses états d'énergie une durée de vie très courte devant celle du noyau i. Dans ce cas la fonction de corrélation de la fonction de milieu

est celle du noyau j. La densité spectrale de l'interaction est Lorentzienne si le comportement de j peut être décrit par un ou plusieurs temps de relaxation.

III.1.3. Interactions créées par des gradients de champ électrique.

Ces interactions interviennent lorsqu'un noyau de spin S supérieur à ½ et présentant un moment quadrupolaire Q est situé dans un gradient de champ électrique moléculaire.

L'Hamiltonien s'écrit sous une forme analogue à (III.1) avec pour fonctions de spins /3/ :

$$\text{(III.8)} \qquad \left| \begin{array}{l} A^{o} = 3\, S_z^2 - S(S+1) \\ A^{\mp 1} = S_z\, S^{\mp} - S^{\mp}\, S_z \\ A^{\mp 2} = (S^{\mp})^2 \end{array} \right.$$

et pour fonctions de milieu

$$\text{(III.9)} \qquad \left| \begin{array}{l} F^{o} = \frac{1}{2}\, g\, (3\cos^2\theta - 1) \\ F^{\mp 1} = \left(\mp \frac{3}{2} \right) g \sin\theta \cos\theta\, e^{\mp \varphi} \qquad g = \dfrac{e^2\, q\, Q}{4S(2S-1)} \\ F^{\mp 2} = \left(- \mp \frac{3}{4} \right) g \sin^2\theta\, e^{\mp 2i\varphi} \end{array} \right.$$

où le produit eq caractérise le gradient de champ électrique. Cette relation est valable lorsque le gradient de champ électrique est à symétrie cylindrique, les angles θ et φ déterminant alors l'orientation de l'axe de symétrie dans le référentiel du laboratoire. Nous pouvons noter l'analogie que présente cette interaction avec l'interaction dipolaire puisque dans les deux cas la fonction de corrélation est relative à une direction moléculaire.

III.1.4. Interaction de spin-rotation /4/.

Le mécanisme de "spin-rotation" a pour origine la rotation des charges électriques moléculaires (électrons et noyaux) autour du noyau intéressé lors de la rotation de la molécule. Le

champ produit au niveau du noyau est alors proportionnel à la vitesse angulaire à laquelle tourne la molécule donc à son moment angulaire. L'Hamiltonien peut s'écrire /5/.

$$\text{(III.10)} \qquad \mathcal{H}_{SR}(t) = \hbar\, \vec{I} \,.\, C(t) \,.\, \vec{\omega}\,(t)$$

où I est le spin du noyau considéré, C le tenseur de spin rotation et $\vec{\omega}$ le vecteur vitesse angulaire de la molécule. Dans le référentiel du laboratoire C et $\vec{\omega}$ sont fonctions aléatoires du temps mais un problème supplémentaire surgit du fait que $\vec{\omega}$ est aussi fonction aléatoire du temps dans le référentiel moléculaire. C'est ainsi que pour une toupie symétrique la rotation autour de l'axe moléculaire est un phénomène aléatoire a priori indépendant de la réorientation de cet axe. Comparativement aux interactions déjà citées le traitement de cette interaction est particulièrement difficile. On peut toutefois séparer l'Hamiltonien en produit d'une fonction de spin par une fonction de milieu. Pour cela nous nous placerons dans la représentation d'interaction du référentiel moléculaire sachant que le comportement statistique de l'opérateur densité n'est pas modifié, comme le montre l'étude théorique du premier chapitre.

Ecrivons alors l'Hamiltonien de spin-rotation dans le référentiel moléculaire déterminé par les axes principaux du tenseur de spin-rotation. Dénotons par (ξ, η, ζ) les axes correspondants.

$$\text{(III.11)} \qquad \mathcal{H}'_{SR}(t) = \hbar\, \vec{I}(\xi, \eta, \zeta) \,.\, C(\xi, \eta, \zeta) \,.\, \vec{\omega}(\xi, \eta, \zeta\ ;\ t)$$

où les composantes du tenseur sont cette fois-ci des constantes par rapport au temps.

Le développement de la relation (III.11) conduit à :

$$\text{(III.12)} \qquad \mathcal{H}'_{SR}(t) = \frac{\hbar}{4}\{I_\zeta C_\zeta \omega_\zeta + (C_\xi - C_\eta)(I^+\omega^+ + I^-\omega^-) + (C_\xi + C_\eta)(I^+\omega^- + I^-\omega^+)\}$$

où

$$\text{(III.13)} \qquad \begin{cases} \omega^{\pm} = \omega_\xi \pm i\ \omega_\eta \\ I^{\pm} = I_\xi + i\ I_\eta \end{cases}$$

Les écritures précédentes supposent que le tenseur de spin-rotation puisse être diagonalisé et ce n'est pas toujours possible. Par conséquent l'obtention de la fonction de corrélation est un problème assez difficile. Il a été traité théoriquement par Huntress. Mais comme les applications expérimentales peuvent être menées à bien seulement dans le cas de molécules sphériques ou à symétrie cylindrique, nous nous placerons dans ce dernier cas qui sera d'ailleurs utile par la suite.

Pour une molécule toupie symétrique, nous pouvons écrire :

$$\text{(III.14)} \qquad \left| \begin{array}{l} C_\xi = C_\eta = C_\perp \\ \\ C_\zeta = C_{/\!/} \end{array} \right.$$

Introduisons les composantes sphériques des opérateurs de spin et des vitesses angulaires :

$$\text{(III.15)} \qquad \left| \begin{array}{ll} I^0 \equiv I_\xi & \omega^0 \equiv \omega_\zeta \\ \\ I^{\pm 1} \equiv \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_\xi \pm i\, I_\eta) & \omega^{\pm 1} \equiv \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\omega_\xi \pm i\, \omega_\eta) \end{array} \right.$$

L'Hamiltonien donné par (III.12) prend alors une forme plus intéressante :

$$\text{(III.16)} \qquad \mathcal{H}'_{SR}(t) = \hbar \{ I^0 C_{/\!/} \omega^0 - C_\perp (I^{-1} \omega^{+1} + I^{+1} \omega^{-1}) \}$$

Pour pouvoir appliquer le formalisme général de la relaxation il faut exprimer les opérateurs de spin dans le référentiel du laboratoire. Pour cela il faut utiliser les matrices de Wigner de rang 1 puisque les opérateurs de spins se transforment comme des harmoniques sphériques de rang 1 /6/. Soit :

$$\text{(III.17)} \qquad I^{m'}_{\xi\eta\zeta} = \sum_m I^m_{xyz}\, D^{(1)}_{m,m'}\, (\Omega(t))$$

où $\Omega(t)$ représente la rotation généralisée par angles d'Euler permettant de passer du référentiel du laboratoire à celui de la molécule. Cette rotation est évidemment aléatoire dans le temps. Cette opération conduit à :

$$\text{(III.18)} \qquad \mathcal{H}'_{SR}(t) = \hbar \sum_{-1}^{+1} I^m_{xyz}\, F^m(t)$$

avec

$$(III.19)\quad F^m = C_{\perp} D^{(1)}_{mo}\ \omega^o - C_{//}(D^{(1)}_{m,-1}\ \omega^{+1} + D^{(1)}_{m,1}\ \omega^{-1})$$

l'expression (III.18) montre que les fonctions de corrélation qui interviennent, $< F^{m*}(t-\tau)\ F^n(t)>$, peuvent se développer sur la base des termes du type :

$$< D^*_{mm'}(\Omega(t-\tau))\ \omega^{m'*}(t-\tau) D_{nn'}(\Omega(t))\omega^{n'}(t) >$$

Cette revue des principales causes de la relaxation magnétique nucléaire montre que nous aurons à utiliser les fonctions de corrélation introduites par les fonctions de milieu. Lorsque les fonctions de corrélation sont exponentielles les densités spectrales correspondantes sont lorentziennes. En général on admet qu'il en est ainsi ce qui permet de dégager la notion de temps de corrélation, temps au bout duquel la fonction de corrélation a diminué d'un facteur e (Dans le cas plus complexe d'une fonction de corrélation formée de la contribution de plusieurs termes exponentiels il y a possibilité de définir plusieurs temps de corrélation, la densité spectrale restant toujours lorentzienne). Nous envisagerons plusieurs types de temps de corrélation, par exemple ceux qui correspondent à des interactions liées à des directions moléculaires (dipôle-dipôle, anisotropie d'écran, influence d'un gradient de champ électrique), caractériseront la réorientation de ces directions. Dans ce cas le temps de corrélation mesure en moyenne la durée prise par la molécule pour modifier notablement son orientation spatiale. Un autre exemple est celui de l'interaction de spin-rotation /7/ où le temps de corrélation correspond à la durée des sauts angulaires élémentaires qui constituent le processus de réorientation.
Donc le caractère aléatoire des interactions a pour origine le mouvement des molécules ; il est temps de nous intéresser à ce problème qui est celui de la diffusion.

III.2. Relaxation et mouvements moléculaires.

III.2.1. Diffusion translationnelle ou "self-diffusion"./8/

La diffusion translationnelle des molécules liquides est provoquée par l'agitation moléculaire. Le coefficient de self-

diffusion D_S permet de calculer la probabilité par unité de temps de trouver une molécule dans un élément de volume donné et à une date donnée, lorsque cette position est connue à la date origine.

$$\text{(III.20)} \quad \left| \begin{array}{ll} \dfrac{\partial}{\partial t} P(r,t) = D_S \, \Delta P(r,t) & \text{(équation de diffusion)} \\ \\ P(r,t) = (4\pi D_S \, t)^{-2/3} \exp\left(-\dfrac{r^2}{4D_S}\right) & \text{(solution)} \end{array} \right.$$

L'ordre de grandeur habituel des coefficients D_S est 10^{-5} cm^2/s. On peut mesurer D_S à partir de la viscosité

$$\text{(III.21)} \qquad D_S = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,a} \qquad \text{(formule de Stokes-Einstein)}$$

où a est le rayon d'encombrement moléculaire /9/.
De même on peut mesurer ce coefficient par la méthode des échos de spin /10/ en présence d'un gradient de champ magnétique. Dans le cas de liquides purs les valeurs obtenues par le biais de la viscosité sont sensiblement deux fois plus faibles que celles qui sont mesurées directement. Par conséquent, à l'échelle moléculaire la viscosité est deux fois plus faible qu'à l'échelle macroscopique. La formule de Stokes peut être modifiée suivant le modèle empirique de Gierer et Wirtz /11/ ; ces auteurs introduisent un facteur de microviscosité:

$$\text{(III.22)} \qquad f = 0{,}16 \; + \; 0{,}4 \; \frac{a}{a_S}$$

où a_S est le rayon des molécules de solvant.
Cette relation conduit à $f = 0{,}56$ pour les liquides purs. Elle correspond bien aux remarques expérimentales, et des théories approfondies de la self-diffusion /12/ permettent de retrouver ces résultats.

La connaissance du phénomène de self-diffusion permet le calcul des fonctions de corrélation dans le cas de l'interaction dipolaire intermoléculaire - cf Relations (III.4). La fonction de corrélation s'écrit

$$\text{(III.23)} \quad G_{ik\ell j}(\tau) = \overline{< i \,|\, \sum_q A^q \, F^q(t-\tau) \,|\, k >< \ell \,|\, \sum_q A^q \, F^q(t) \,|\, j >}$$

$$= \sum_q A^q_{ik} \, A^{-q}_{\ell j} \, \overline{< F^q(t-\tau) \, . \, F^{-q}(t) >}$$

$$+ \sum_{\substack{q,q' \\ q \neq q'}} A^q_{ik} \, A^{q'}_{\ell j} \, \overline{< F^q(t-\tau) \, . \, F^{q'}(t) >}$$

relation qui devient compte tenu de l'orthogonalité des fonctions de milieu

$$(III.24) \qquad G_{ik\ell j}(\tau) = \sum_{q=-2}^{+2} A_{ik}^{q} A_{\ell j}^{-q} \overline{< F^{q}(t-\tau) \cdot F^{-q}(t) >}$$

avec :

$$(III.25) \quad \left| \begin{array}{l} \overline{< F^{o}(t-\tau).F^{o}(t) >} = \frac{4}{5} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^4 \cdot f(r) \\ \overline{< F^{\mp 1}(t-\tau).F^{\pm 1}(t) >} = \overline{< F^{\mp 2}(t-\tau).F^{\pm 2}(t) >} \\ \qquad = \frac{3}{10} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^4 . f(r) \\ f(r) = \overline{< r^{-3}(t-\tau).r^{-3}(t) >} \end{array} \right.$$

Le calcul de la fonction de corrélation de r^{-3} s'effectue à partir des solutions de l'équation de diffusion (III.20) où l'on multipliera le coefficient D_S par deux pour tenir compte du fait que les molécules diffusent les unes par rapport aux autres. La fonction de corrélation est bien de type exponentielle /9//13/, avecpour constante de temps

$$(III.26) \qquad \tau_o = \frac{r^2}{12\, D_S}$$

Dans l'hypothèse du rétrécissement extrême, le calcul tenant compte de toutes les molécules du milieu donne pour f(r) définie en (III.25)

$$(III.27) \qquad \int_{r_o}^{\infty} r^{-6} \frac{r^2}{12 D_S} 4\pi N r^2 \, dr = \frac{\pi}{3} \frac{N}{r_o D_S}$$

où r_o est la distance minimale d'approche de deux molécules et N leur nombre par unité de volume.
On obtient pour densités spectrales des fonctions de milieu (III.25)

$$(III.28) \quad \left| \begin{array}{l} J^{o} = \frac{8}{15} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^4 \frac{\pi N}{r_o D_S} \\ J^{|1|} = J^{|2|} = \frac{1}{5} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^4 \frac{\pi N}{r_o D_S} \end{array} \right.$$

Enfin le calcul des vitesses de relaxation repose sur celui des

densités spectrales

$$(III.29) \qquad J_{ijji} = \sum_{q=-2}^{+2} A_{ij}^{q} \; A_{ji}^{-q} \; J\,|\,q\,|$$

relation découlant directement de (III.24).

Application au calcul des temps de relaxation des noyaux de spin ½.

a) Interaction de type XD entre noyaux isogames (magnétiquement équivalents).

L'interaction XD a été définie en III.1.1 iii).
Notons $|\,1\rangle$ et $|\,2\rangle$ les états de spin du noyau 1 ($I_{1z}\,|\,1\rangle = \frac{1}{2}\,|\,1\rangle$, $I_{1z}\,|\,2\rangle = -\frac{1}{2}\,|\,2\rangle$) dont on étudie la relaxation en présence d'un noyau noté 2.

En utilisant (III.3) on obtient les valeurs des fonctions de spin :

$$(III.30) \qquad \begin{cases} \text{a)} & \begin{cases} A_{12}^{o} = A_{21}^{o} = 0 \\ A_{11}^{o} = -A_{22}^{o} = \frac{1}{2} \langle I_{2z} \rangle \end{cases} \\ \text{b)} & \begin{cases} A_{12}^{-1} = A_{21}^{1} = 0 \\ A_{12}^{1} = A_{21}^{-1} = \langle I_{2z} \rangle \\ A_{11}^{1} = -A_{22}^{1} = \frac{1}{2} \langle I_{2}^{+} \rangle \\ A_{11}^{-1} = -A_{22}^{-1} = \frac{1}{2} \langle I_{2}^{-} \rangle \end{cases} \\ \text{c)} & \begin{cases} A_{12}^{-2} = A_{21}^{+2} = 0 \;, \quad A_{11}^{\mp 2} = A_{22}^{\mp 2} = 0 \\ A_{12}^{+2} = \langle I_{2}^{+} \rangle \\ A_{21}^{-2} = \langle I_{2}^{-} \rangle \end{cases} \end{cases}$$

Les termes A_{12}^{o} et A_{21}^{o} sont nuls car ils correspondent à une variation globale nulle de l'aimantation puisque les noyaux sont par hypothèse indiscernables.

Le calcul du temps de relaxation spin-milieu s'effectue à partir de la relation

$$(III.31) \qquad T_1^{-1} = R_{1122} + R_{2211}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} (J_{1221}(\omega_{12}) + J_{2112}(\omega_{21}))$$

soit, compte tenu de (III.29)

$$(III.32) \qquad T_1^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} J^{|1|} + J^{|2|} \right) = \frac{1}{2} \gamma^4 \hbar^2 \frac{\pi N}{r_o D_S}$$

Cette vitesse de relaxation devient faible lorsque D_S devient élevé, ce résultat montre que le processus est peu efficace dans des liquides très mobiles.

Nous remarquerons que le calcul de T_2 ne peut s'effectuer avec cette méthode - et c'est le seul cas d'exception. En effet l'expression de R_{1212} n'est pas valable en présence de dégénérescence or c'est justement ce qui se passe ici lorsqu'on considère les transitions à zéro quantum avec permutation simultanée des spins. Nous nous tiendrons au résultat $T_1 = T_2$ obtenu en levant la dégénérescence /14/.

b) Interactions de type XD entre noyaux non identiques.

Dans ce cas les états de spin du noyau 2 sont aléatoires et entrent dans la catégorie des fonctions de milieu. Seule la relation (III.30 a) est à remplacer formellement par

$$(III.30\ a') \qquad \begin{cases} A_{12}^o = -\frac{1}{4} \langle I_2^- \rangle \qquad A_{21}^o = -\frac{1}{4} \langle I_2^+ \rangle \\ A_{11}^o = -A_{22}^o = \frac{1}{2} \langle I_{2z} \rangle \end{cases}$$

ce qui conduit à :

$$(III.33) \qquad T_1^{-1} = \hbar^{-2} I_2(I_2+1) \left(\frac{1}{12} J^o + \frac{2}{3} J^{|1|} + \frac{4}{3} J^{|2|} \right)$$

Le calcul du temps de relaxation spin-spin s'effectue en utilisant la relation

$$(III.34) \qquad T_2^{-1} = R_{1212} = \frac{1}{2\hbar^2} \left(2J_{2112}(\omega_{12}) + J_{1111}(0) + J_{2222}(0) - J_{1122}(0) - J_{2211}(0)\right)$$

ce qui donne :

$$(III.35) \qquad T_2^{-1} = \hbar^{-2}\, I_2(I_2+1)\left(\frac{5}{24} J^{o} + J^{|1|} + \frac{2}{3} J^{|2|}\right)$$

Le développement de (III.33) et (III.35) montre que l'on a

$$(III.36) \qquad T_2^{-1} = T_1^{-1} = \frac{4}{9} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2 I_2(I_2+1) \frac{\pi N}{r_o D}$$

III.2.2. Diffusion rotationnelle ou réorientation des molécules.

Intéressons-nous maintenant aux mouvements de rotation de la molécule sur elle-même en milieu liquide et à l'influence de ce mouvement sur les fonctions de corrélation qui permettent le calcul des temps de relaxation.

Nous pouvons repérer dans une molécule différentes directions intramoléculaires : segment de droite joignant deux atomes, axe de symétrie d'un gradient de champ électrique interne, etc... La façon dont ces axes liés à la molécule changent d'orientation dans l'espace, s'appelle réorientation. Ce phénomène est aléatoire et à chaque direction intramoléculaire correspond une fonction de corrélation de réorientation. Elle est la même pour toutes les directions si le mouvement est isotrope. De façon générale la connaissance de la fonction de corrélation d'une interaction particulière dépendra du modèle choisi pour décrire la réorientation.

a. Les modèles pour la réorientation des molécules.

Nous citerons les trois modèles essentiels pour la description des mouvements de diffusion rotationnels dans les liquides.

i) le modèle de diffusion de Debye /9/

Il s'agit d'un processus continu qui provient de la friction exercée mutuellement sur les molécules considérées comme des sphères rigides.

ii) le modèle inertiel /15/

On suppose que la rotation n'a lieu que lorsque l'environnement immédiat de la molécule s'écarte momentanément laissant un vide où la molécule se comportera comme un rotateur libre.

iii) le modèle Q.L.R.F. (*Quasi Lattice Random Flights*) /16/

La réorientation peut être envisagée comme une succession d'états d'orientations fixes et indépendants modifiés à l'occasion de sauts angulaires instantanés /17//18/. Une image plus classique suppose que la réorientation s'effectue pas à pas, on retrouve ainsi le processus de diffusion. La théorie complète /16//19/ permet d'établir un lien entre la structure du milieu liquide et la façon dont sont excitées les molécules.

b. Théorie classique de la diffusion rotationnelle.

La probabilité conditionnelle pour trouver une direction moléculaire caractérisée par l'orientation Ω à la date t, alors qu'elle était Ω_o à l'instant origine est solution de l'équation de diffusion /20//21/

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = - (\vec{L}.D.\vec{L}) P(\Omega,t) \qquad \text{(III.37)}$$

où $\vec{L}$ est l'opérateur moment angulaire de la molécule et D le tenseur de diffusion qui peut être diagonalisé dans un système d'axes principaux liés à la molécule. Par exemple /22//23/

$$D_i = \lim_{t' \to \infty} \int_0^{t'} < \omega_i(0) \cdot \omega_i(t) > dt \qquad \text{(III.38)}$$

si l'on considère la rotation à la vitesse angulaire ω_i autour de l'axe principal i.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la diffusion isotrope - molécules sphériques - ou anisotrope dans le cas des toupies symétriques. Dans la première situation les solutions de (III.37) sont des harmoniques sphériques de rang ℓ /24/ ($\ell = 1$ en relaxation diélectrique et $\ell = 2$ en relaxation magnétique) et l'on montre que le temps de corrélation de réorientation est de la forme /2/

$$\tau_{\theta\ell} = \frac{1}{\ell(\ell+1)D_r} \qquad \text{(III.39)}$$

lorsque D_r est la constante de diffusion isotrope. D'ailleurs, toujours dans ce cas, il faut signaler que les valeurs expérimentales s'étendent de 10^{10} à 10^{11} s^{-1} et qu'elles s'interprètent aussi à partir de la viscosité

$$\tau_{\theta 2} = \frac{4}{3} \frac{\pi \eta a^3}{kT} \qquad \text{(III.40)}$$

à condition d'introduire un facteur de microviscosité voisin de 1/6 pour les liquides purs /11/.

Dans le second cas les solutions sont plus complexes et s'écrivent à partir des fonctions propres du rotateur symétrique /25/. Pour une toupie symétrique, l'introduction des constantes de diffusion $D_\perp$ et $D_{//}$ fait apparaître deux temps de corrélation

$$\tau_\perp = \frac{1}{6 D_\perp} \quad r \quad \text{et} \quad \tau_{//} = \frac{1}{6 D_{//}} \qquad (\ell = 2) \qquad \text{(III.41)}$$

selon que l'on considère la réorientation autour de l'axe de symétrie moléculaire ou bien autour d'un axe perpendiculaire à cette première direction.

La connaissance des solutions $P(\Omega_o ; \Omega, t)$ de l'équation permet le calcul des fonctions de corrélation d'interactions intramoléculaires à l'exception toutefois du mécanisme de spin-rotation.

c. Fonction de corrélation d'une direction fixe dans une molécule. Cas d'une toupie symétrique.

Les interactions intramoléculaires (dipolaires ou quadrupolaires) font intervenir les fonctions trigonométriques suivantes

$$\left| \begin{array}{l} D^{(2)}_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \\ D^{(2)}_{0 \mp 1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \, e^{\mp i\varphi} \\ D^{(2)}_{0 \mp 2}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \, e^{\mp 2i\varphi} \end{array} \right. \qquad \text{(III.42)}$$

qui sont des éléments de matrice de rotation de Wigner, fonctions aléatoires du temps par l'intermédiaire des angles θ et φ.

Nous sommes donc amenés à calculer des fonctions de corrélation de la forme

$$(III.43)\quad G_q(\tau) = \int_{\Omega_o} \int_{\Omega} D^{(2)*}_{Oq}(\Omega_o)\, D^{(2)}_{Oq}(\Omega)\, P(\Omega_o;\Omega,t)\, d\Omega_o\, d\Omega$$

qui sont les fonctions de corrélation de réorientation de la direction intramoléculaire envisagée. Le calcul, dans l'hypothèse d'une réorientation anisotrope conduit à /21//26/

$$(III.44)\quad G_q(\tau) = \frac{3}{20}\Big\{ \frac{1}{3}(3\cos^2\theta_o - 1)^2\, e^{-6D_\perp|\tau|} + 4\sin^2\theta_o\cos^2\theta_o\, e^{-(5D_\perp+D_{//})|\tau|} + \sin^4\theta_o\, e^{-2(D_\perp+2D_{//})|\tau|} \Big\}$$

quel que soit $q = 0, \pm1, \pm2$.

Cette relation est valable pour les molécules à symétrie axiale, θ_o est alors l'angle entre la direction de l'interaction et l'axe de symétrie moléculaire. Dans le cas du rétrécissement extrême la densité spectrale de $G_q(\tau)$ devient

$$(III.45)\quad J(0) = 2\Big\{ \frac{1}{20}\frac{(3\cos^2\theta_o-1)^2}{(6\,D_\perp)} + \frac{3}{5}\frac{\sin^2\theta_o\cos^2\theta_o}{(5D_\perp + D_{//})} + \frac{3}{5}\frac{\sin^4\theta_o}{(2D_\perp + 4D_{//})} \Big\}$$

Application au calcul de temps de relaxation des noyaux de spin ½.

Cas de l'interaction Y - D définie en I.1.ii). L'introduction des éléments de matrice de Wigner (III.42) comme fonctions de milieu dans la forme analytique nous oblige à utiliser comme fonction de spin :

$$(III.46)\quad \left|\begin{array}{l} A^{0} = 2(I_{1z}\, I_{2z}) - \frac{1}{4}\,(I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) \\ A^{\pm1} = (\frac{3}{2})^{\frac{1}{2}}\,(I_1^{\pm} I_{2z} + I_{1z} I_2^{\pm}) \\ A^{\pm2} = (\frac{3}{2})^{\frac{1}{2}}\,(I_1^{\pm} I_2^{\pm}) \end{array}\right.$$

Si nous étudions la relaxation du noyau 1 en présence du noyau 2 - notations définies en III.2.1.

$$\text{a)} \quad \begin{cases} A_{12}^{0} = -\frac{1}{2} < I_2^- > \qquad A_{21}^{0} = -\frac{1}{2} < I_2^+ > \\ A_{11}^{0} = -A_{22}^{0} = < I_{2z} > \end{cases}$$

$$\text{(III.47)} \quad \text{b)} \quad \begin{cases} A_{12}^{-1} = A_{21}^{1} = 0 \\ A_{12}^{1} = A_{21}^{-1} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} < I_{2z} > \\ A_{11}^{1} = -A_{22}^{1} = -\left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} < I_2^+ > \\ A_{11}^{-1} = -A_{22}^{-1} = -\left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} < I_2^- > \end{cases}$$

$$\text{c)} \quad \begin{cases} A_{12}^{-2} = A_{21}^{2} = 0 \,, \qquad A_{11}^{\pm 2} = A_{22}^{\pm 2} = 0 \\ A_{12}^{+2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} < I_2^+ > \,, \quad A_{21}^{-2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} < I_2^- > \end{cases}$$

L'approximation du rétrécissement extrême étant admise nous pourrons écrire en utilisant (III.47), chaque densité spectrale sous la forme :

$$\text{(III.48)} \qquad J_{ijji} = J(0) \sum_{q}^{+2}{}_{-2} \; A_{ij}^{q} \, A_{ji}^{-q}$$

Les relations (III.31) et (III.34) conduisent enfin à

$$\text{(III.49)} \qquad T_1^{-1} = T_2^{-1} = \frac{4}{3} \gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2 \, I_2(I_2 + 1) \, r^{-6} \, \tau_{\theta 2'}$$

où

$$\text{(III.50)} \qquad \tau_{\theta 2'} = \frac{(3\cos^2\theta_o - 1)^2}{24 \, D_\perp} + \frac{3 \sin^2\theta_o \cos^2\theta_o}{5 \, D_\perp + D_{/\!/}} + \frac{3 \sin^4 \theta_o}{2 \, D_\perp + 4 \, D_{/\!/}}$$

On retrouve le cas de la réorientation isotrope,

$$\tau_{\theta 2} = 1 \,/\, 6 \, D_r \qquad \text{lorsque } \theta_o = 0.$$

Ce temps de corrélation généralisé tient compte de toutes les constantes de diffusion et dépend aussi de la direction qui caractérise l'interaction choisie par rapport aux axes principaux du tenseur de diffusion. On peut enfin apprécier l'intérêt de la relation (III.50). En effet s'il est possible d'étudier séparément plusieurs mécanismes, au sein de la même molécule, faisant intervenir diverses valeurs de l'angle θ_o, les valeurs

des constantes de diffusion seront accessibles.

d. Diffusion rotationnelle par sauts angulaires de petite amplitude.

Les pas de diffusion - image classique - sont consécutifs aux chocs subis par la molécule, on dit qu'il y a diffusion par sauts angulaires de petite amplitude s'il faut un nombre élevé de chocs pour changer l'orientation de la molécule d'un angle important. Par exemple : pas inférieurs à 15° et réorientation de 1 radian. Montrons que dans ce cas, la théorie classique conduit à un résultat intéressant.

Evaluons les constantes de diffusion en estimant la fonction de corrélation $< \overline{\omega_i(0) \cdot \omega_i(t)} >$. La vitesse moyenne de rotation moléculaire a une origine thermique et à chaque degré de liberté on associera par équipartition une pulsation moyenne $< \omega_i > = (kT / I_i)^{\frac{1}{2}}$ où I_i est le moment d'inertie par rapport à l'axe principal i. D'autre part les pas de diffusion étant très nombreux, la corrélation de la vitesse angulaire ne dure pas longtemps, admettons qu'elle soit représentée par une loi exponentielle, nous obtenons :

$$(III.51) \qquad D_i = \frac{kT}{I_i} \int_0^\infty e^{-|t|/\tau_j} \, dt = \frac{kT}{I_i} \, \tau_{J_i}$$

τ_{J_i} est le temps de corrélation angulaire, temps moyen pendant lequel le moment angulaire de la molécule suivant l'axe principal i demeure constant. Ce temps est évidemment plus court que le temps de corrélation de réorientation.

Application au calcul des temps de relaxation de spin-rotation des noyaux de spin ½.

Le calcul de la densité spectrale - notée J_{1221} - s'effectue à partir de la relation (III.18) en remarquant que seules les opérateurs $I^{\pm 1}$ conduisent à un élément non nul. Compte tenu aussi de (III.19) les fonctions de corrélation sont de la forme :

$$(III.52)\quad \overline{< F^{1}(t-\tau).F^{-1}(t) >} = C_{//}^{2} \overline{< D_{10}^{(1)*} D_{-10}^{(1)} \omega^{o} \omega^{o} >}$$

$$+ C_{\perp}^{2} \overline{<(D_{1,-1}^{(1)} \omega^{+1} + D_{1,1}^{(1)} \omega^{-1})^{*}.(D_{-1,-1}^{(1)} \omega^{+1} + D_{-1,1}^{(1)} \omega^{-1})>}$$

$$+ C_{\perp} C_{//} \{\overline{<(D_{1,o}^{(1)*}.(D_{-1,-1}^{(1)} \omega^{+1} + D_{-1,1}^{(+1)} \omega^{-1})>}$$

$$+ \overline{<D_{-1,o}^{(1)}.(D_{1,-1}^{(1)} \omega^{+1} + D_{1,1}^{(1)} \omega^{-1})^{*}>}\}$$

Si l'on tient compte de l'hypothèse précédente - réorientation lente devant les fluctuations du moment angulaire - on pourra écrire

$$(III.53)\quad \overline{< D_{1,n}^{(1)*} D_{-1,n'}^{(1)} \omega^{-n} \omega^{n'} >} = \overline{< D_{1,n}^{(1)*}.D_{-1,n'}^{(1)} >} \overline{< \omega^{-n*}, \omega^{n'} >}$$

Les $D_{1,n}^{(1)}$ sont fonctions aléatoires du temps par l'intermédiaire des angles qui repèrent l'orientation moléculaire, angles par rapport auxquels les vitesses angulaires, ω^{-n}, sont aussi fonctions aléatoires du temps. La perte de cohérence des fonctions de corrélation $\overline{< \omega^{-n*}.\omega^{n'} >}$ étant très rapide par rapport à la fonction de corrélation $\overline{< D_{1,n}^{(1)}.D_{-1,n'} >}$ on peut considérer que cette dernière quantité demeure constante pendant que la première varie considérablement. Soit en utilisant la relation d'orthogonalité des éléments de matrice de Wigner (rang 1)

$$(III.54)\quad \overline{< D_{mn}^{(1)*}.D_{-m'-n'}^{(1)} >} = \frac{1}{3} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

Il vient

$$(III.55)\quad \overline{< F^{1}(t-\tau).F^{-1}(t) >} = \frac{1}{3} C_{//}^{2} < \omega^{o}(t-\tau)\ \omega^{o}(t) >$$

$$+ \frac{1}{3} C_{\perp}^{2} \{< \omega^{1}(t-\tau)\ \omega^{1}(t) >$$

$$+ < \omega^{-1}(t-\tau) + \omega^{1}(t) > \}$$

Tenant compte de la relation (III.46) qui définit les constantes de diffusion nous obtenons, en respectant la définition de J_{1221} et en remarquant que les opérateurs sont exprimés en coordonnées sphériques -relation (III.15)

$$(III.56)\quad J_{1221} = \frac{1}{3} C_{//}^{2} D_{//} + \frac{2}{3} C_{\perp}^{2} D_{\perp} \qquad (= J_{2112})$$

et la valeur de T_1 s'obtient à l'aide de (III.31)

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} C_{//}^2 \; D_{//} + \frac{4}{3} C_{\perp}^2 \; D_{\perp} \qquad \text{(III.57)}$$

Un calcul à peine plus compliqué /5/ donne la même expression pour T_2^{-1}.

Ainsi les vitesses de la relaxation créée par l'interaction de spin-rotation dépendent des temps de corrélation des composantes du moment angulaire que l'on doit aussi appeler temps de corrélation de spin-rotation. Le cas d'une réorientation isotrope correspond à $D_{//} = D_{\perp}$ et un seul temps de corrélation de spin-rotation intervient. Lorsque la diffusion s'effectue par sauts angulaires de faibles amplitudes, les relations (III.39) et (III.51) conduisent aux relations importantes :

$$\tau_{\theta 2 i} \; \tau_{J_i} = \frac{I_i}{6 \; k \; T}$$

$$\tau_{\theta 2 i} \gg \tau_{J_i} \qquad \text{(III.58)}$$

III.2.3. Discussion - limite du modèle classique de diffusion

Les résultats obtenus au cours de l'analyse précédente ont permis notamment le calcul des temps de relaxation, et le modèle sur lequel ils reposent est parfaitement bien condensé par les relations (III.58). Le test idéal pour savoir si ce modèle proposé est valable consiste à mesurer séparément $\tau_{\theta 2}$ et τ_J /27//28/ et à vérifier les relations (III.53). En général l'obtention du paramètre τ_J n'est possible que si le processus de spin-rotation est mis en évidence de façon quantitative et si l'on connaît les constantes de spin-rotation ($C_{//}$ et $C_{\perp}$)/29//30/. Or ce n'est pas toujours le cas, mais il est possible de procéder autrement /31/ En effet une molécule, en milieu liquide n'est pas libre et les chocs qu'elle subit ne lui permettent pas d'exécuter une rotation complète sans collision, par suite le rapport $2\pi/\langle \omega \rangle$ qui est la durée moyenne du rotateur libre à la même température est en général plus grand que τ_J.
Considérons le rapport suivant :

(III.59) $$\frac{\tau_{\theta 2i}}{(I_i / kT)^{\frac{1}{2}}} = \chi$$

Si $\chi > 1$ nous sommes certains que la condition $\tau_{\theta 2i} > \tau_{J_i}$ est réalisée et que la diffusion a lieu par pas de faibles amplitudes ("test χ"). /31//32/

Or, ce test, ou la comparaison de $\tau_{\theta 2}$ et de τ_J ne sont pas nécessairement en faveur du modèle classique. Une valeur de τ_J voisine de celle de $\tau_{\theta 2}$, une valeur de χ inférieure à l'unité indiquent que les sauts angulaires sont importants. Ce phénomène intervient lorsqu'un liquide dont le comportement à basse température est parfaitement décrit par le modèle classique, est porté progressivement vers son point critique. Les molécules tendent à devenir des rotateurs libres, on dit que l'on a des effets d'inertie.

On constate alors qu'il est intéressant de conserver aux temps de relaxation de spin-rotation la forme

(III.60) $$T_1^{-1} = T_2^{-1} = \frac{2}{3} \frac{k\,T}{I_{/\!/}} C_{/\!/}^2 \tau_{J/\!/} + \frac{4}{3} \frac{k\,T}{I_\perp} C_\perp^2 \tau_{J\perp}$$

de manière à pouvoir utiliser les valeurs de τ_J pour reconnaître le mode de diffusion.
La théorie généralisée de Gordon /33//34/ autorise le maintien de cette écriture et relie les paramètres $\tau_{\theta 2}$ et τ_J avec autant d'homogénéité que la théorie classique, sans imposer de condition restrictive. Elle permet en outre d'unifier les processus de diffusion au sein d'un fluide lors de son passage de l'état liquide à l'état gazeux. Elle présente de plus deux modèles :

i) modèle de diffusion M. Le moment angulaire de la molécule n'est pas modifié à la suite des chocs intermoléculaires, seule sa direction change de manière aléatoire.

ii) modèle de diffusion J. Le moment angulaire change à la fois d'amplitude et de direction.

Le temps de corrélation τ_J représente le temps moyen qui sépare deux collisions et l'on peut montrer que la probabilité pour que la molécule exécute son $n^{ième}$ pas de diffusion depuis la date origine est une distribution de Poisson :

$$P(n,t) = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{\tau_J}\right)^{n-1} e^{-t/\tau_J} \qquad \text{(III.61)}$$

La reconnaissance du modèle de diffusion s'effectue en utilisant une échelle réduite

$$\tau^*_{\theta\ell_i} = \frac{\tau_{\theta\ell_i}}{(I_i/kT)^{1/2}} \quad , \quad \tau^*_{J_i} = \frac{\tau_{J_i}}{(I_i/kT)^{1/2}} \qquad \text{(III.62)}$$

ce qui permet de présenter une loi unique pour tous les liquides qui suivent le même modèle. Nous indiquerons la formulation pratique /35/.

Modèle de diffusion J.

$$\tau^*_{\theta\ell_i} = \tau^*_{J_i} \frac{X}{1-X}$$

$$X = \frac{1 + 4 \sum_{a=1}^{\ell} \beta^2 (1 - F(\beta))}{(2\ell + 1)} \qquad \text{(III.63)}$$

$$F(\beta) = \sqrt{\pi}\ \beta\ \exp \beta^2\ \mathrm{erfc}^{(+)}(\beta)$$

$$\beta = \frac{\tau^*_J\, a}{2} \qquad (a = 1, \ldots \ell)$$

Modèle de diffusion M

$$\tau^*_{\theta 1\ i} = \frac{3}{2\ \tau^*_J} + \frac{\tau^*_J}{2}$$

$$\tau^*_{\theta 2\ i} = \frac{25}{32\ \tau^*_J} + \frac{\tau^*_J}{4} - \frac{9\ F(\beta)}{32\ \tau^*_J} \qquad \text{(III.64)}$$

$$\beta = \frac{\sqrt{5}}{4\ \tau^*_J}$$

(+) erfc = "fonction erreur" /M. ABRAMOWITZ et I.A. SEGRUN "Handbook of Mathematical Functions" DOVER PUBLICATIONS INC. New York(1965)/

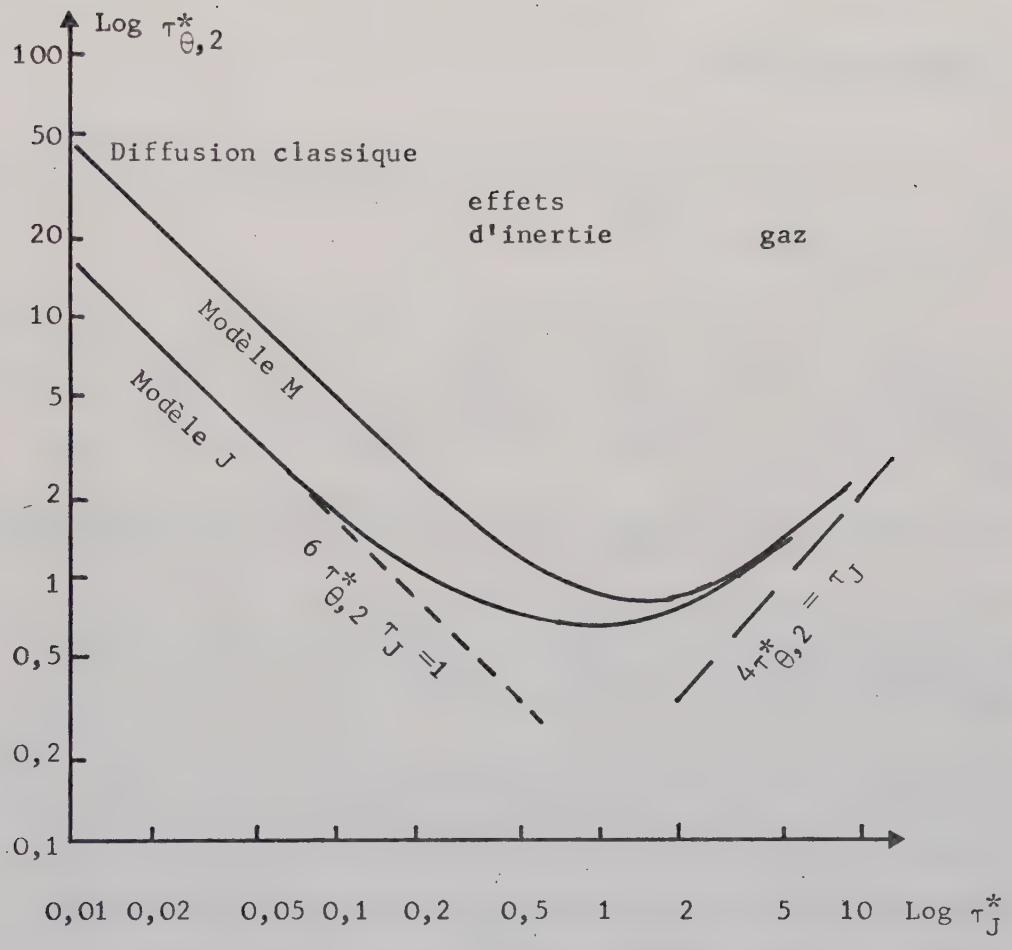


FIGURE III.1.

Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux : variations comparées des temps de corrélation de réorientation ($\tau^*_{\theta,2}$) et de spin-rotation (τ^*_J) prévues par la théorie généralisée de Gordon.

La courbe $\tau^*_{\theta 2}$ en fonction de τ^*_J est indiquée sur la figure III.1 c'est le cas qui nous intéressera en relaxation magnétique nucléaire.

On peut distinguer deux cas particuliers limites

. Cas du modèle "J".

$\tau^*_J \ll 1$ où l'on retrouve le modèle classique soit

$$6\ \tau^*_{\theta 2}\ \tau^*_J = 1$$

$\tau^*_J > 1$ qui correspond à un gaz de rotateurs libres, soit $4\ \tau^*_\theta = \tau^*_J$

. Cas du modèle "M".

$\tau^*_J \ll 1$ on ne retrouve pas le modèle classique car

$$\tau_{\theta *2}\ \tau_{J*} = \frac{25}{32}$$

$\tau^*_J > 1$ on obtient la même limite que précédemment. La zone de continuité entre ces deux limites correspond aux effets inertiels qui se produisent lorsque la température croît.

III.3. Matrice de relaxation pour deux spins couplés scalairement.

Nous connaissons maintenant les mécanismes de relaxation et nous savons relier les valeurs théoriques des vitesses de relaxation aux paramètres qui déterminent la dynamique des liquides. Les calculs de T_1 et T_2 indiqués dans la partie III.2 s'adressent au cas du spin ½ seul, mais nous allons montrer qu'ils permettent de traiter le cas de deux spins ½ couplés scalairement. En effet nous allons calculer les probabilités de transitions entre les différents niveaux d'énergie magnétique d'un tel système. L'analyse fera donc intervenir simultanément tous les mécanismes possibles et nous parviendrons à une forme condensée où seront distingués essentiellement les mécanismes dipôle-dipôle intramoléculaires entre des deux spins (notés DD) et les mécanismes extérieurs à cette interaction (notés EXT). Le formalisme conduit à l'équation pilote des populations des niveaux d'énergie, ou ensemble d'équations différentielles décrivant la relaxation

spin-milieu. Nous établirons, dans le cas d'un système AX appartenant à une molécule du type AXY_n, la matrice des coefficients du système différentiel, appelée matrice de relaxation.

III.3.1. Hypothèse de non cohérence des interactions.

L'Hamiltonien aléatoire d'un système de spins s'écrit sous la forme d'une somme d'Hamiltoniens aléatoires :

$$\mathcal{H}(t) = \sum_n \mathcal{H}_n(t) \qquad \text{(III.65)}$$

où les différentes interactions sont représentées par l'indice n.

Soit en utilisant la fonction de corrélation $G_{ik\ell j}(\omega_{ik})$:

$$G_{ik\ell j}(\omega_{ik}) = \langle i \,|\, \mathcal{H}(t-\tau) \,|\, k \rangle \langle \ell \,|\, \mathcal{H}(t) \,|\, j \rangle \qquad \text{(III.66)}$$

$$= \sum_n \langle i \,|\, \mathcal{H}_n(t-\tau) \,|\, k \rangle \langle \ell \,|\, \mathcal{H}_n(t) \,|\, j \rangle$$

$$+ \sum_{\substack{n,n' \\ n \neq n'}} \langle i \,|\, \mathcal{H}_n(t-\tau) \,|\, k \rangle \langle \ell \,|\, \mathcal{H}_{n'}(t) \,|\, j \rangle$$

Cette relation fait apparaître des termes rectangles, ou termes de corrélation croisée.

Nous admettrons que les termes de corrélation croisée sont nuls Cette hypothèse simplificatrice, généralement admise a été étudiée par A. Kumar /36/ dans un travail récent : cet auteur montre que le degré de corrélation entre interactions différentes peut être toutefois discuté.

Par suite de cette hypothèse les temps de relaxation d'un spin ½ peuvent s'écrire dans l'hypothèse du rétrécissement extrême :

$$T_1^{-1,2} = \sum_n T_n^{-1,2} \qquad \text{(III.67)}$$

La vitesse de relaxation globale est égale à la somme des vitesses de relaxation créées par les différents mécanismes incohérents entre eux.

III.3.2. Relaxation combinée d'un système de deux noyaux.

Considérons un système de deux spins couplés scalairement

(système AB ou AX).

La relaxation spin-milieu de l'ensemble des populations des niveaux d'énergie est décrite par les coefficients de Redfield obtenus sur la base des états propres des noyaux A et B et qui sont habituellement notés :

$$
\text{(III.67)} \qquad
\begin{aligned}
&1)\ |\alpha\alpha> \\
&2)\ |\alpha\beta> \cos\theta + |\beta\alpha> \sin\theta \\
&3)\ |\alpha\beta> \sin\theta + |\beta\alpha> \cos\theta \\
&4)\ |\beta\beta>
\end{aligned}
\qquad \left(\mathrm{tg}2\theta = \frac{J_{AB}}{\delta_{AB}}\right)
$$

Nous pourrons effectuer une distinction parmi les interactions de relaxation : les interactions internes au système AB et les interactions qui lui sont extérieures (EXT) .
Les seules interactions à caractère interne au système de spins A et B sont les interactions de couplage direct et dipôle dipôle intramoléculaire (DD). Les premières évoluent avec une vitesse de l'ordre de T_1^{-1}, les secondes avec une vitesse de l'ordre de τ_c^{-1}. Comme $\tau_c \ll T_1$ on ne tiendra compte dans le bilan des interactions intérieures aléatoires du système AB, que de l'interaction dipolaire intramoléculaire. L'Hamiltonien aléatoire complet devient :

$$
\text{(III.68)} \qquad \mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_{DD}(t) + \mathcal{H}_{EXT}(t)
$$

L'équation d'évolution de la matrice densité devient sous forme opératorielle :

$$
\text{(III.69)} \qquad \frac{d}{dt}\rho(t) = (\Gamma_{DD} + \Gamma_{EXT})(\rho - \rho_o)
$$

Le développement de l'opérateur Γ_{DD} sur la base des fonctions propres du système AB est classique /37//38//39//40/

$$(III.70)\qquad [\Gamma_{DD}] = \frac{1}{T_D}\begin{vmatrix} -0,6 & 0,1(1+\sin 2\theta) & 0,1(1-\sin 2\theta) & 0,4 \\ 0,1(1+\sin 2\theta) & -0,2[(1+\sin 2\theta) + \frac{1}{3}\cos^2 2\theta] & 0,2\,\frac{1}{3}\cos^2 2\theta & 0,1(1+\sin 2\theta) \\ 0,1(1-\sin 2\theta) & 0,2\,\frac{1}{3}\cos^2 2\theta & -0,2[(1-\sin 2\theta) + \frac{1}{3}\cos^2 2\theta] & 0,1(1-\sin 2\theta) \\ 0,4 & 0,1(1+\sin 2\theta) & 0,1(1-\sin 2\theta) & -0,6 \end{vmatrix}$$

avec

$$T_D^{-1} = \frac{3}{2}\,\gamma_A^2\,\gamma_X^2\,\hbar^2 < r_{AX}^{-6} > \tau_c \quad \text{(noté aussi } 1,5\ R_{dd})$$

Les éléments de la matrice $[\Gamma_{EXT}]$ s'obtiennent en développant les fonctions de corrélation des éléments matriciels de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{EXT}$, soit par exemple, compte tenu de (III.66)

$$(III.71)\quad G_{1221}(\tau) = < \alpha\alpha \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t-\tau) \,|\, \alpha\beta\cos\theta + \beta\alpha\sin\theta >$$

$$< \alpha\beta\cos\theta + \beta\alpha\cos\theta + \beta\alpha\sin\theta \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t) \,|\, \alpha\alpha >$$

$$= < \alpha\alpha \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t-\tau) \,|\, \alpha\beta > < \alpha\beta \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t) \,|\, \alpha\alpha > \cos^2\theta$$

$$+ < \alpha\alpha \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t-\tau) \,|\, \beta\alpha > < \beta\alpha \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t) \,|\, \alpha\alpha > \sin^2\theta$$

$$+ \{< \alpha\alpha \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t-\tau) \,|\, \alpha\beta > < \alpha\beta \,|\, \mathcal{H}_{EXT}(t) \,|\, \alpha\alpha > \}\cos\theta\sin\theta$$

Par conséquent on pourra écrire la matrice de relaxation $[\Gamma_{EXT}]$, en calculant les autres termes de la même façon. (voir appendice).

$$(III.72)\qquad [\Gamma_{EXT}] = \frac{1}{T_A}\begin{vmatrix} -1 & \sin^2\theta & \cos^2\theta & 0 \\ \sin^2\theta & -1-\frac{1}{2}\sin^2 2\theta & \frac{1}{2}\sin^2 2\theta & \cos^2\theta \\ \cos^2\theta & \frac{1}{2}\sin^2 2\theta & -1-\frac{1}{2}\sin^2\theta & \sin^2\theta \\ 0 & \cos^2\theta & \sin^2\theta & -1 \end{vmatrix}$$

$$+\frac{1}{T_X}\begin{vmatrix} -1 & \cos^2\theta & \sin^2\theta & 0 \\ \cos^2\theta & -1-\frac{1}{2}\sin^2\theta & \frac{1}{2}\sin^2\theta & \sin^2\theta \\ \sin^2\theta & \frac{1}{2}\sin^2\theta & -1-\frac{1}{2}\sin^2\theta & \cos^2\theta \\ 0 & \sin^2\theta & \cos^2\theta & -1 \end{vmatrix}$$

$$+\frac{1}{T_{AX}}\begin{vmatrix} 0 & \sin 2\theta & -\sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin^2 2\theta - 2\sin\theta & -\sin^2 2\theta & \sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & -\sin^2 2\theta & \sin^2 2\theta + 2\sin 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\sin 2\theta & 0 \end{vmatrix}$$

où T_A^{-1} et T_X^{-1} sont obtenus suivant le formalisme habituel et représentent la moitié de la vitesse de relaxation du système formé par le noyau seul. (voir aussi appendice).

D'ailleurs, compte-tenu de (III.67) nous écrirons aussi

$$\text{(III.73)} \qquad \begin{aligned} T_A^{-1} &= \sum_n T_{A_n}^{-1} \\ T_X^{-1} &= \sum_n T_{X_n}^{-1} \end{aligned}$$

La relation (III.72) indique que le terme T_{AX} peut être obtenu à partir de la relation /38//40/ :

$$\text{(III.74)} \qquad T_{AX} = C^{-1}\,(T_A \cdot T_X)^{\frac{1}{2}}$$

où $C = 1$, si les deux noyaux A et X sont soumis exactement aux mêmes interactions de nature "externe", et si ces interactions sont cohérentes entre elles en A et X. En général /38//40/ $0 \leq C \leq 1$.

Dans le cas $\delta \gg J$ ($\theta \simeq 0$) la matrice $[\Gamma_{EXT}]$ se simplifie considérablement et s'écrit :

$$\text{(III.75)} \quad [\Gamma_{EXT}] = T_A^{-1}\begin{vmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{vmatrix} + T_X^{-1}\begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{vmatrix}$$

Nous remarquons surtout la disparition des termes de cohérence.

Cette méthode qui consiste à combiner des matrices de relaxation entre elles en les ajoutant de manière à décrire l'évolution spin-rotation du système, peut aussi être appliquée dans le calcul des temps de relaxation spin-spin des quatre transitions /40/ (1-2) (1-3) (2-4) et (4-3) - figure III.2 -

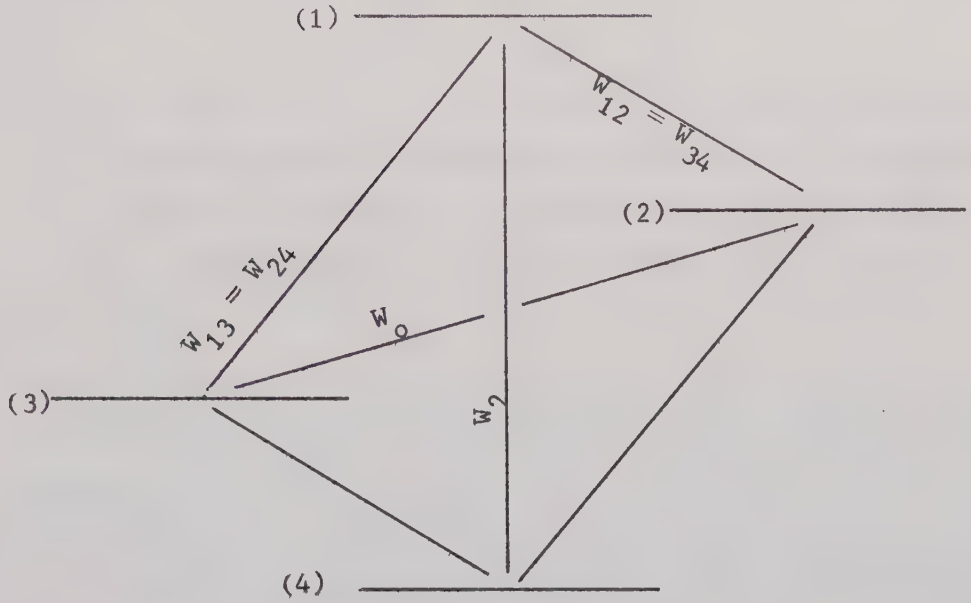


Figure III.2. Les quatre niveaux d'énergie d'un système de deux spins

III.3.3. Matrice de relaxation spin-milieu pour deux spins A et X dans une molécule de type $AX(Y)_n$.

Il s'agit simplement de déterminer les quantités T_A et T_X définies en (III.3.2) en utilisant l'hypothèse d'indépendance des interactions. Nous remarquons que le travail est déjà considérablement facilité par l'étude des mécanismes de relaxation et son application au cas d'un spin 1/2, Il ne reste qu'à appliquer la relation (III.73).

Nous nous placerons dans le cas particulier d'une molécule $AX(Y)_n$, c'est-à-dire comportant outre le système des deux noyaux

A et X, un seul type de noyaux "étrangers" en nombre n et notés Y.

L'Hamiltonien $\mathcal{H}_{EXT}(t)$, tel qu'il a été défini par (III.68) s'écrit :

$$\mathcal{H}_{EXT}(t) = \mathcal{H}_{intra}(t) + \mathcal{H}_{inter}(t) \qquad \text{(III.76)}$$

où

$$\mathcal{H}_{inter}(t) = \mathcal{H}_{X-D}(A-A) + \mathcal{H}_{X-D}(A-X) + \mathcal{H}_{X-D}(X-X) + \mathcal{H}_{X-D}(X-A) + \mathcal{H}_{X-D}(A-Y) + \mathcal{H}_{X-D}(X-Y) \qquad \text{(III.77)}$$

$\mathcal{H}_{inter}$ représente les Hamiltoniens d'interactions dipolaires intermoléculaires. On obtient donc une vitesse de relaxation intermoléculaire qui s'écrit pour chaque noyau ; d'après (III.73) et (III.77) :

$$[T_A^{-1}]_{X-D} = [T_A^{-1}]_{X-D}(A-A) + [T_A^{-1}]_{X-D}(A-X) + [T_1^{-1}]_{X-D}(A-Y) \qquad \text{(III.78)}$$

$$[T_X^{-1}]_{X-D} = [T_X^{-1}]_{X-D}(X-X) + [T_X^{-1}]_{X-D}(X-A) + [T_1^{-1}]_{X-D}(X-Y)$$

Les interactions de type (X-D) entre noyaux A et A et A et Y ont été traitées en III.2.1. pour un spin seul. Le calcul de l'interaction entre noyaux A et X est obtenu de manière identique et nous l'avons déjà présenté de façon détaillée par ailleurs - Relations (III.32) et (III.36). Nous obtenons, en utilisant le modèle de diffusion translationnelle :

$$[T_{A\,X}^{-1}]_{X-D}(A_X - A_X) = \frac{1}{4}\,\gamma_{A\,X}^{4}\,\hbar^2\,\frac{\pi N}{r_o D} \qquad \text{(III.79a)}$$

$$[T_{A\,X}^{-1}]_{X-D}(A_X - X_A) = \frac{1}{6}\,\gamma_{A\,X}^{2}\,\gamma_{X\,A}^{2}\,\hbar^2\,\frac{\pi N}{r_o D} \qquad \text{(III.79b)}$$

$$[T_{A\,X}^{-1}]_{X-D}(A_X - Y_Y) = \frac{2}{9}\,\gamma_{A\,X}^{2}\,\hbar^2\,\frac{\pi N}{r_o D}\,n\,\gamma_Y^2\,I_Y(I_Y+1) \qquad \text{(III.79c)}$$

De la même façon nous écrirons l'Hamiltonien intramoléculaire, de type "externe", c'est-à-dire en omettant les termes d'interactions dipolaires entre les noyaux A et X, ces interactions

sont prises en compte par la matrice $[\Gamma_{DD}]$. Nous supposerons que les noyaux Y se relaxent très rapidement par rapport aux noyaux A et X de sorte que leur couplage scalaire avec A et X corresponde à un processus de relaxation de ces noyaux. Il vient :

$$\text{(III.80)}\quad \mathcal{H}_{intra} = \mathcal{H}_{YD}(A - Y) + \mathcal{H}_{YD}(X - Y) + \mathcal{H}_{C\ SC}(A - Y) + \mathcal{H}_{C\ SC}(X - Y) + \mathcal{H}_{SR}(A) + \mathcal{H}_{SR}(X) + \mathcal{H}_{AE}(A) + \mathcal{H}_{AE}(X)$$

où les symboles YD, C SC, SR et AE représentent respectivement les interactions dipôle-dipôle avec les noyaux Y, les interactions de couplage scalaire avec les noyaux Y, les interactions de spin rotation et d'anisotropie d'écran. Ceci pour les noyaux A puis X. La vitesse de relaxation intramoléculaire s'écrit alors pour chaque noyau :

$$\text{(III.81)}\quad \begin{cases} (T_A^{-1})_{intra} = (T_A^{-1})_{Y\text{-}D}(A\text{-}Y) + (T_A^{-1})_{C\ SC}(A\text{-}Y) + (T_A^{-1})_{SR} + (T_A^{-1})_{AE} \\ (T_X^{-1})_{intra} = (T_X^{-1})_{Y\text{-}D}(X\text{-}Y) + (T_X^{-1})_{C\ SC}(X\text{-}Y) + (T_X^{-1})_{SR} + (T_X^{-1})_{AE} \end{cases}$$

Les calculs de $(T_A^{-1})_{Y\text{-}D}$ et $(T_X^{-1})_{Y\text{-}D}$ sont identiques à celui qui a été fait en (III.2.2.c). Il en est de même pour l'interaction de spin-rotation (III.2.3.a). La valeur des termes du type $(T_A^{-1})_{C\ SC}$ s'obtient en utilisant le formalisme général et en prenant pour temps de corrélation du champ aléatoire créé par Y le temps de relaxation de ces noyaux (τ_Y). Enfin nous nous placerons dans le cas d'une molécule à symétrie axiale (A et X étant situés sur l'axe de symétrie) pour calculer suivant le mode habituel, la vitesse de relaxation due à l'anisotropie d'écran. Nous obtenons, dans le cas d'une molécule toupie symétrique.

$$\text{(III.82.a)}\quad (T_{A\ X}^{-1})_{Y\text{-}D}(^{A\text{-}Y}_{X\text{-}Y}) = \frac{2}{3}\,\gamma_A^2\,\gamma_Y^2\,\hbar^2\,(r_{A\text{-}Y}^{\ \ X\text{-}Y})^{-6}\ n\ I_Y(I_Y+1)\ \tau_{A\text{-}Y}^{\ \ X\text{-}Y}$$

$$\text{(III.82.b)}\quad (T_{A\ X}^{-1})_{C\ SC}(^{A\text{-}Y}_{X\text{-}Y}) = \frac{1}{3}\hbar^2\ J_{A\text{-}X}^{2\ X\text{-}Y}\ nI_Y(I_Y+1)\frac{\tau_Y}{1 + (\omega_{A\ X} - \omega_Y)^2\,\tau_Y^2}$$

$$(III.82.c)\quad \left(T_{\substack{A\\X}}^{-1}\right)_{SR} = \frac{4\pi^2 kT}{3h^2}\left\{\left(\mathcal{C}_{\substack{A\\X}}^{//}\right)^2 I_{//}\tau_{J//} + 2\left(\mathcal{C}_{\substack{A\\X}}^{\perp}\right)^2 I_{\perp}\tau_{J\perp}\right\}$$

$$(III.82.d)\quad \left(T_{\substack{A\\X}}^{-1}\right)_{AE} = \frac{1}{15}\gamma_{\substack{A\\H}}^2 H_o^2 \left(\Delta\sigma_{\substack{A\\X}}\right)^2 \tau_{C(\Delta\sigma)}$$

Précisons la signification des symboles utilisés.

- $r_{\substack{(A-Y)\\(X-Y)}}$ représente la distance internucléaire A-Y ou X-Y suivant le cas, à cette direction intramoléculaire correspond le temps de corrélation $\tau_{\substack{A-Y\\X-Y}}$

  Les temps de corrélation ne seront pas identiques pour A et X étant donné que les noyaux n'occupent pas la même position dans la molécule.
- τ_Y représente le temps de vie des noyaux Y dans leurs états d'énergie magnétique, et il est donc égal au temps de relaxation du noyau Y. Cette grandeur pourra être déterminée(+), en utilisant le formalisme habituel, pour un noyau présentant un moment quadrupolaire et soumis à l'action d'un gradient de champ électrique moléculaire.
- Les constantes de spin-rotation $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{//}$ utilisées en (III.82.c) sont exprimées en (seconde)$^{-1}$. La formule est analogue à la relation (III.60), où l'on a aussi fait apparaître les moments d'inertie /41/ par rapport aux axes principaux et les temps de corrélation de spin-rotation. On obtient ainsi une expression plus courante.(++) /28/
- L'anisotropie d'écran, $(\Delta\sigma)^2 = (\sigma_{//} - \sigma_\perp)^2$, est celle qui est observée entre la direction de l'axe de symétrie dont le temps de réorientation est $\tau_{C(\Delta\sigma)}$, et une direction perpendiculaire, pour les noyaux A ou X /2/.

Les relations (III.76) permettent ainsi d'exprimer les vitesses de relaxation externes sous la forme :

$$(III.83)\quad T_{\substack{A\\X}}^{-1} = \left(T_{\substack{A\\X}}^{-1}\right)_{intra} + \left(T_{\substack{A\\X}}^{-1}\right)_{inter}$$

(+) C'est ce qui sera fait dans le chapitre V, où la valeur de τ_Y permettra de déterminer le temps de corrélation de la direction du gradient de champ électrique.

(++) Les constantes de spin-rotation utilisées précédemment ($C = \frac{2\pi\mathcal{C}I}{h}$) étaient des nombres sans dimension.

où les expressions du second membre sont formées à leur tour de la somme des termes donnés par (III.79) et (III.82).

Par la suite nous nous intéresserons particulièrement à la relaxation dans des systèmes où $J/\delta \simeq 0$ soit $\theta \simeq 0$. Nous pouvons alors écrire la matrice de relaxation du système AX sous une forme plus aisée à manier, dans les calculs ultérieurs :

$$(III.84) \quad [\Gamma] = \begin{vmatrix} -(W_A+W_X+0,6R_{dd}) & W_X & W_A & 0,6\ R_{dd} \\ W_X & -(W_A+W_X+0,1R_{dd}) & 0,1\ R_{dd} & W_A \\ W_A & 0,1\ R_{dd} & -(W_A+W_X+0,1R_{dd}) & W_X \\ 0,6\ R_{dd} & W_A & W_X & -(W_A+W_X+0,6R_{dd}) \end{vmatrix}$$

soit, en séparant les interactions EXT (notées prime) des interactions DD

$$(III.85) \quad \begin{aligned} R_{dd} &= \gamma_A^2\ \gamma_X^2\ h^2\ r_{A-X}^{-6}\ \tau_C \\ W_A &= W'_A + 0,15\ R_{dd} \\ W_X &= W'_X + 0,15\ R_{dd} \\ W'_A &= T_A^{-1}\ ,\quad W'_X = T_X^{-1} \end{aligned}$$

III.3.4. Discussion de l'hypothèse de non cohérence des interactions.

La relation (III.66) peut être développée de façon plus complète en effet si nous écrivons :

$$(III.86) \quad \mathcal{H}(t) = \sum_n \mathcal{H}_n(t)) = \sum_n \left(\sum_q A_n^q\ F_n^{(q)}(t)\ \right)$$

L'expression (III.66) devient :

$$(III.87) \quad G_{iklj}(\tau) = \sum_n \Big\{ \sum_q A_{n_{ik}}^{(q)}\ A_{n_{\ell j}}^{(-q)} \left(F_n^{\overline{(q)*}(t-\tau)}.F_n^{(-q)}\right)(t)\ \Big) + \sum_{\substack{q,q' \\ q\neq q'}} A_{n_{ik}}^{(q)}\ A_{n_{\ell j}}^{(q')} \left(F_n^{\overline{(q)*}(t-\tau)}.F_n^{(-q')}\right)(t) \Big\}$$

$$+ \sum_{\substack{n,n' \\ n\neq n'}} \{ \sum_{q} A^{(q)}_{n_{ik}} A^{(-q)}_{n'_{\ell j}} \overline{(F^{(q)*}_{n}(t-\tau) F^{(-q)}_{n'}(t))}$$

$$+ \sum_{\substack{q,q' \\ q\neq q'}} A^{(q)}_{n_{ik}} A^{(-q')}_{n'_{\ell j}} \overline{(F^{(q)*}_{n}(t-\tau) F^{(-q')}_{n'}(t))} \}$$

Ce qui montre que de façon générale les fonctions de corrélations sont extrêmement compliquées/41//42/. Une première simplification intervient, les deuxième et quatrième termes peuvent être nuls si $q \neq q'$. En général les fonctions de milieu $F^{(q)}(t)$ sont représentées par des harmoniques sphériques (cas dipôle-dipôle - anisotropie d'écran - spin-rotation). Par conséquent $G_{ik\ell j}(\tau)$ est assez bien représentée par :

$$(III.88)\quad G_{ik\ell j}(\tau) = \sum_{q} \overline{(F^{(q)*}(t-\tau) F^{(-q)}(t)} \{ \sum_{n} A^{(q)}_{n_{ik}} A^{(-q)}_{n_{\ell j}} + \sum_{\substack{n,n' \\ n\neq n'}} A^{q}_{n_{ik}} A^{(-q)}_{n'_{\ell j}} \}$$

où q représente toutes les fonctions de milieu qui peuvent intervenir. L'expression (III.88) montre qu'il existe encore des termes de corrélation croisée entre deux interactions créées en un point par deux mécanismes différents ($n \neq n'$) et présentant la même fonction de milieu ($q' \equiv q$). Ces termes d'interaction croisée interviennent dans l'évaluation de T_1 ou de T_2 d'un noyau seul ou des quantités T_A et T_X (calculées dans l'appendice). Ils montrent ainsi que l'on peut distinguer deux types de corrélation croisée ; celle qui est due aux mélanges des niveaux et qui disparaît dans "l'approximation AX" et celle dont il s'agit ici et qui provient de la cohérence de deux interactions distinctes mais non indépendantes.

a) Exemples.

i) Interactions dipolaires intermoléculaires.

Si on considère les molécules du type $AX(Y)_n$ la relaxation dipolaire intermoléculaire du noyau A est due aux interactions avec A, avec X et avec nY de toutes les autres molécules. Par

conséquent les interactions de A, X, nY d'une molécule n°2 sur A (appartenant au n°1) présenteront entre elles un certain degré de cohérence puisqu'elles dépendent du même temps de corrélation translationnel.

ii) Interactions intramoléculaires.

Les interactions présentant des temps de corrélation différents ne seront pas corrélées.
On peut donc distinguer, l'interaction de spin-rotation du couplage scalaire aléatoire, et aussi séparer ces deux interactions des mécanismes dipôle-dipôle "intra" et anisotropie d'écran qui font intervenir les temps de corrélation de réorientation moléculaire. Par suite on constate que l'hypothèse qui permet d'écrire $[\Gamma] = [\Gamma_{DD}] + [\Gamma_{EXT}]$ (relation III.69) est particulièrement simplificatrice.

b) Validité de l'hypothèse de non cohérence des interactions.

On peut toutefois rigoureusement omettre les termes de corrélation croisée, soit le second terme de (III.88) et écrire (III.69) dans des cas particuliers :
Par exemple considérons deux noyaux formant un système AB les seuls mécanismes à prendre en compte étant dipôle-dipôle AB, spin-rotation pour A et couplage scalaire avec Y_n pour B.
Dans ces conditions le formalisme $[\Gamma] = [\Gamma_{DD}] + [\Gamma_{EXT}]$ est valable, les termes W'_A et W'_X étant essentiellement dus à la spin-rotation et au couplage scalaire avec Y_n respectivement.

Pour pouvoir appliquer avec la meilleure approximation possible la relation (III.83) - qui suppose l'incohérence des interactions - les mécanismes W_A, W_X doivent avoir des origines aussi différentes que possibles, n'introduisant pas ainsi les mêmes fonctions de milieu.

APPENDICE.

Matrice de relaxation spin-milieu et temps de relaxation spin-spin dans un système AB. Approximation AX.

Considérons un système de quatre niveaux correspondant au système AB - ou AX - cf. figure III.2. L'Hamiltonien des interactions aléatoires s'écrit (III.68)

$$(A.1) \qquad \mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_{DD}(t) + \mathcal{H}_{EXT}(t)$$

Hypothèse : Les Hamiltoniens $\mathcal{H}_{DD}(t)$ et $\mathcal{H}_{EXT}(t)$ n'ont pas de corrélation entre eux. Ce qui justifie l'écriture (III.69)

Problème à résoudre : Détermination de la matrice de relaxation $[\Gamma_{EXT}]$ dans le cas AB puis dans l'approximation AX. Compte tenu de l'hypothèse précédente, l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{EXT}(t)$ s'écrit :

$$(A.2) \qquad \mathcal{H}_{EXT}(t) = \mathcal{H}_{A}(t) + \mathcal{H}_{X}(t)$$

Calcul des éléments R_{iijj} et $R_{ijij} = (T_2^{-1})_{ij}$

Nous avons :

$$(A.3) \qquad R_{iijj} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{ijji} + J_{jiij}]$$

$$(A.4) \qquad R_{ijij} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{iijj} + J_{jjii} - J_{iiii} - J_{jjjj} - J_{ijji} - J_{jiij}]$$

soit une première relation, en portant (A.3) dans (A.4)

$$(A.5) \qquad R_{ijij} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{iijj} + J_{jjii} - J_{iiii} - J_{jjjj}] - R_{iijj}$$

Nous devons pour calculer les R_{ijij} et R_{iijj}, déterminer les transformées de Fourier de six fonctions de corrélation a priori distinctes, de la forme générale :

$$J_{ik\ell j} = \mathcal{F}\{G_{ik\ell j}(\tau)\}$$

(A.6) avec

$$G_{ik\ell j}(\tau) = \langle i \mid \mathcal{H}_{EXT}(t-\tau) \mid k \rangle \langle \ell \mid \mathcal{H}_{EXT}(t) \mid j \rangle$$

soit, de façon générale :

$$\begin{aligned}(A.7)\quad G_{ik\ell j}(\tau) &= \langle i \mid \mathcal{H}_A(t-\tau) + \mathcal{H}_X(t-\tau) \mid k \rangle \\ &\quad \langle \ell \mid \mathcal{H}_A(t) + \mathcal{H}_X(t) \mid j \rangle \\ &= \langle i \mid \mathcal{H}_A(t-\tau) \mid k \rangle \langle \ell \mid \mathcal{H}_A(t) \mid j \rangle \\ &\quad + \langle i \mid \mathcal{H}_X(t-\tau) \mid k \rangle \langle \ell \mid \mathcal{H}_X(t) \mid j \rangle \\ &\quad + \langle i \mid \mathcal{H}_A(t-\tau) \mid k \rangle \langle \ell \mid \mathcal{H}_X(t) \mid j \rangle \\ &\quad + \langle i \mid \mathcal{H}_X(t-\tau) \mid k \rangle \langle \ell \mid \mathcal{H}_A(t) \mid j \rangle\end{aligned}$$

CAS AB

Les état propres du système étant des combinaisons linéaires des états propres des spins pris séparément, nous devons a priori conserver tous les termes de (A.7). Soit pour le cas particulier du système AB.

$$\left|\begin{aligned}
&G_{1212}(\tau) = \mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\,\sin^2\theta + \mathcal{H}_X(t-\tau)\mathcal{H}_X(t)\cos^2\theta \\
&\qquad +\{\mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_X(t) + \mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\}\sin\theta\cos\theta = G_{2112}(-\tau) \\
&G_{1331}(\tau) = \mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\,\cos^2\theta + \mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_X(t)\,\sin^2\theta \\
&\qquad -\{\mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_X(t) + \mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\}\,\sin\,\theta\,\cos\,\theta = G_{3113}(-\tau) \\
&G_{2332}(\tau) = \mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\,\frac{\sin^2 2\theta}{2} + \mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_X(t)\,\frac{\sin^2 2\theta}{2} \\
&\qquad -\{\mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_X(t) + \mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_A(t)\}\,\sin^2 2\theta = G_{3223}(-\tau) \\
&G_{1441}(\tau) = 0 = G_{4114}(-\tau)
\end{aligned}\right. \qquad (A.8)$$

En admettant la symétrie entre passé et futur $G_{ik\ell j}(\tau) = G_{kij\ell}(-\tau)$, on obtient bien la matrice de relaxation (III.72) où l'on a posé :

$$(A.9)\qquad \left|\begin{array}{l} \dfrac{1}{T_A} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{\mathcal{H}_A(t-\tau)\ \mathcal{H}_A(t)\} \\ \dfrac{1}{T_X} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{\mathcal{H}_X(t-\tau)\ \mathcal{H}_X(t)\} \\ \dfrac{1}{T_{AX}} = \dfrac{1}{2\hbar^2}\ \mathcal{F}\{\mathcal{H}_A(t-\tau)\ \mathcal{H}_X(t) + \mathcal{H}_X(t-\tau)\ \mathcal{H}_A(t)\} \end{array}\right.$$

La quantité $\dfrac{1}{T_{AX}}$ sera de la forme $C \cdot \dfrac{1}{T_A} \cdot \dfrac{1}{T_X}$ où C mesure le degré de corrélation entre $\mathcal{H}_A$ et $\mathcal{H}_X$. Par conséquent le mélange des niveaux fait intervenir une première notion de corrélation qui intervient entre les interactions subies par les noyaux A et X simultanément.

CAS AX.

Le problème se simplifie considérablement compte tenu de la disparition du terme $\dfrac{1}{T_{AX}}$.

Nous obtenons :

$$(A.10)\qquad \left|\begin{array}{l} R_{1122} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{ <1 \,|\, \mathcal{H}_X(t-\tau) \,|\, 2 >< 2 \,|\, \mathcal{H}_X(t) \,|\, 1 > \} = R_{2211} \\ R_{1133} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{ <1 \,|\, \mathcal{H}_A(t-\tau) \,|\, 3 >< 3 \,|\, \mathcal{H}_A(t) \,|\, 1 > \} = R_{3311} \\ R_{2244} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{ <2 \,|\, \mathcal{H}_A(t-\tau) \,|\, 4 >< 4 \,|\, \mathcal{H}_A(t) \,|\, 2 > \} = R_{4422} \\ R_{3344} = \dfrac{1}{\hbar^2}\ \mathcal{F}\{ < 3 \,|\, \mathcal{H}_X(t-\tau) \,|\, 4 >< 4 \,|\, \mathcal{H}_X(t) \,|\, 3 > \} = R_{4433} \\ R_{1144} = R_{4411} = 0\ , \qquad R_{2233} = R_{3322} = 0 \end{array}\right.$$

Compte tenu des nouvelles fonctions de base utilisées

$$\begin{aligned} |\ 1 > &\equiv |\ \alpha\alpha > \\ |\ 2 > &\equiv |\ \alpha\beta > \\ |\ 3 > &\equiv |\ \beta\alpha > \\ |\ 4 > &\equiv |\ \beta\beta > \end{aligned}$$

Il vient :

$$R_{1133} = R_{3311} = R_{2244} = R_{4422} = \frac{1}{T_A} = \frac{2}{T_{1A}}$$

(A.11)

$$R_{1122} = R_{2211} = R_{3344} = R_{4433} = \frac{1}{T_X} = \frac{2}{T_{1X}}$$

où T_{1A} et T_{1X} sont les temps de relaxation des noyaux A et X s'ils étaient seuls. Ce qui est donc aussi valable pour le cas AB.

Calcul des temps de relaxation transversaux.

Déterminons R_{1313}, d'après (A.5) nous écrirons :

$$\text{(A.12)}\quad R_{1313} = \frac{1}{2\hbar^2}\{J_{1133} + J_{3311} - J_{1111} - J_{3333}\} - R_{1133}$$

$$= \frac{1}{2\hbar^2}\{< 1 | \mathcal{H}_A(t-\tau) | 1 >< 3 | \mathcal{H}_A(t) | 3 >$$

$$+ < 1 | \mathcal{H}_X(t-\tau) | 1 >< 3 | \mathcal{H}_X(t) | 3 >$$

$$+ < 3 | \mathcal{H}_A(t-\tau) | 3 >< 1 | \mathcal{H}_A(t) | 1 >$$

$$+ < 3 | \mathcal{H}_X(t-\tau) | 3 >< 1 | \mathcal{H}_X(t) | 1 >$$

$$- < 1 | \mathcal{H}_A(t-\tau) | 1 >< 1 | \mathcal{H}_A(t) | 1 >$$

$$+ < 1 | \mathcal{H}_X(t-\tau) | 1 >< 1 | \mathcal{H}_X(t) | 1 >$$

$$- < 3 | \mathcal{H}_A(t-\tau) | 3 >< 3 | \mathcal{H}_A(t) | 3 >$$

$$+ < 3 | \mathcal{H}_X(t-\tau) | 3 >< 3 | \mathcal{H}_X(t) | 3 >\}$$

$$- R_{1133}.$$

Soit en utilisant la relation $G_{ik\ell j}(\tau) = G_{kij\ell}(-\tau)$ et en remarquant que :

$$< 1 | \mathcal{H}_A(t) | 1 > = - < 3 | \mathcal{H}_A(t) | 3 >$$

(A.13)

$$< 1 | \mathcal{H}_X(t) | 1 > = < 3 | \mathcal{H}_X(t) | 3 >$$

il vient, puisque $(T_2^{-1})_{ij} = R_{ijij}$

$$
\left|\begin{array}{l}
(T_2^{-1})_{13} = R_{1331} - \frac{1}{\hbar^2}\,(2\,\tilde{f}\{<1\,|\,\mathcal{H}_A(t-\tau)\,|\,1><3\,|\,\mathcal{H}_A(t)\,|\,3>\} \\
\qquad\qquad -2\,\tilde{f}\{<1\,|\,\mathcal{H}_X(t-\tau)\,|\,1><3\,|\,\mathcal{H}_X(t)\,|\,3>\}) \\
(T_2^{-1})_{24} = R_{2244} - \frac{1}{\hbar^2}\,(2\,\tilde{f}\{<2\,|\,\mathcal{H}_A(t-\tau)\,|\,2><4\,|\,\mathcal{H}_A(t)\,|\,4>\} \\
\qquad\qquad -2\,\tilde{f}\{<2\,|\,\mathcal{H}_X(t-\tau)\,|\,2><4\,|\,\mathcal{H}_X(t)\,|\,4>\}) \\
(T_2^{-1})_{12} = R_{1122} - \frac{1}{\hbar^2}\,(2\,\tilde{f}\{<1\,|\,\mathcal{H}_X(t-\tau)\,|\,1><2\,|\,\mathcal{H}_X(t)\,|\,2>\} \\
\qquad\qquad -2\,\tilde{f}\{<1\,|\,\mathcal{H}_A(t-\tau)\,|\,1><2\,|\,\mathcal{H}_A(t)\,|\,2>\}) \\
(T_2^{-1})_{34} = R_{3344} - \frac{1}{\hbar^2}\,(2\,\tilde{f}\{<3\,|\,\mathcal{H}_X(t-\tau)\,|\,3><4\,|\,\mathcal{H}_X(t)\,|\,4>\} \\
\qquad\qquad -2\,\tilde{f}\{<3\,|\,\mathcal{H}_A(t-\tau)\,|\,3><4\,|\,\mathcal{H}_A(t)\,|\,4>\})
\end{array}\right. \qquad \text{(A.14)}
$$

Nous obtenons aussi

$$
(T_2^{-1})_{13} = (T_2^{-1})_{24} = (T_2^{-1})_A + \frac{2}{\hbar^2}\,\tilde{f}\,\overline{\mathcal{H}_X(t-\tau)\,\mathcal{H}_X}(t) \qquad \text{(A.15)}
$$

et

$$
(T_2^{-1})_{12} = (T_2^{-1})_{34} = (T_2^{-1})_X + \frac{2}{\hbar^2}\,\tilde{f}\,\overline{\mathcal{H}_A(t-\tau)\,\mathcal{H}_A}(t) \qquad \text{(A.16)}
$$

où $(T_2)_A$ et $(T_2)_X$ sont les temps de relaxation spin-spin des noyaux A et X formant seul le système.

De plus si le calcul de $(T_1)_A$ et de $(T_2)_A$, de $(T_1)_X$ et de $(T_2)_X$ montre que l'on a $T_1 = T_2$ pour A et X on aura compte tenu de (A.11) et (A.14) :

$$
\left|\begin{array}{l}
(T_2^{-1})_{13} = (T_2^{-1})_{24} = (T_2^{-1})_A + \frac{1}{2}\,(T_2^{-1})_X \\
(T_2^{-1})_{12} = (T_2^{-1})_{34} = (T_2^{-1})_X + \frac{1}{2}\,(T_2^{-1})_A
\end{array}\right. \qquad \text{(A.17)}
$$

BIBLIOGRAPHIE Chapitre III

/1/ C.P. SLICHTER "Principles of Magnetic Resonance"Harper and Row (1964

/2/ M.H. McCONNEL et C.H. HOLM Phys. Rev. 104, 1289, (1956)
H.S. GUTOWSKY et D.E. WOESSNER ibid 104, 843, (1956)

/3/ A. ABRAGAM "Les principes du magnétisme nucléaire"
P.U.F. (1971) Chapitre VIII p. 313

/4/ P.S. HUBBARD Phys. Rev. 131, 1155, (1963)

/5/ H.J. BENDER et M.D. ZEIDLER Ber. Buseng. Phys. Chem, 75, 236, (1971)

/6/ M.E. ROSE Elementary Theory of Angular Momentum
New York (1957)

/7/ D.K. GREEN et J.G. POWLES Proc. Phys. Soc. 85, 87, (1965)

/8/ H.G. HERTZ Ber. Buseng. Phys. Chem. 75, 183, (1971)

/9/ P. DEBYE "Polar Molecules" Londres (1929)

/10/ E.L. HAHN Phys. Rev. 80, 580, (1950)
H.Y. CARR et E.M. PURCELL ibid 94, 630, (1954)
D.C. DOUGLASS et D.W. McCALL J. Phys. Chem. 62, 1102, (1958)

/11/ A. GIERER et K. WIRTZ Zeit. für Naturf. 8a, 532, (1953)

/12/ J.C.M. LI et P. CHANG J. Chem. Phys. 23, 518, (1955)
H.C. LONGUET-HIGGINS et J.A. POPLE J. Chem. Phys. 25, 884, (1956)
D.W. McCALL, D.C. DOUGLASS et E.W. ANDERSON Ber. Buseng. Phys. Chem. 67, 336, (1963)

/13/ N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND Phys. Rev. 73, 679, (1948)

/14/ I. SOLOMON Phys. Rev. 99, 559, (1955)

/15/ P.W. ATKINS Mol. Phys. 17, 329, (1969)

/16/ D.E. O'REILLY et E.M. PETERSON J. Chem. Phys. 55, 2155, (1971)

/17/ R.J.C. BROWN, H.S. GUTOWSKY et K. SHIMOMURA J. Chem. Phys. 38, 76, (1963)

/18/ E.N. IVANOV Soviet. Physics JETP 18, 1041, (1964)

/19/ D.E. O'REILLY J. Chem. Phys. 57, 885, (1972)

/20/ W.H. FURRY Phys. Rev. 107, 7, (1957)

/21/ L.D. FAVRO Phys. Rev. 119, 53, (1960)

/22/ W.A. STEELE J. Chem. Phys. 38, 2404, (1963)

ibid 38, 2411, (1963)

/23/ R. ZWANZIG Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 67, (1965)

/24/ Y. MARGALIT J. Chem. Phys. 55, 3072, (1971)

/25/ W.T. HUNTRESS Jr J. Chem. Phys. 48, 3524, (1968)

/26/ H. SHIMIZU J. Chem. Phys. 37, 765, (1962)

ibid. 40, 754, (1964)

K. MISHIMA J. Phys. Soc. Japan 31, 1796, (1971)

/27/ A.A. MARYOTT, J.C. FARRAR et M.S. MALMBERG

J. Chem. Phys. 54, 64, (1971)

/28/ K.T. GILLEN, D.C. DOUGLASS, M.S. MALMBERG et

A.A. MARYOTT J. Chem. Phys. 57, 5170, (1972)

/29/ W.H. FLYGARE J. Chem. Phys. 41, 793, (1964)

C. DEVERELL Mol. Phys. 18, 319, (1970)

/30/ N.F. RAMSEY "Molecular Beams" Oxford (1956)

/31/ J.W. HUNTRESS Jr J. Phys. Chem. 73, 103, (1969)

/32/ K.T. GILLEN et J. NOGGLE J. Chem. Phys. 53, 801, (1970)

/33/ R.G. GORDON J. Chem. Phys. 44, 1830, (1966)

/34/ R.E.D. McCLUNG J. Chem. Phys. 51, 3842, (1969)

/35/ T.C. FARRAR, A.A. MARYOTT et M.S. MALMBERG Ann. Rev. Phys.

Chem. 23, 193, (1972)

/36/ A. KUMAR et B.D.N. RAO J. Magn. Res. 8, 1, (1972)

/37/ H. SHIMIZU et S. FUJIWARA J. Chem. Phys. 34, 1501, (1961)

/38/ J.H. NOGGLE Thèse Harward (1964)

J. Chem. Phys. 43, 3304, (1965)

/39/ A. BRIGUET Thèse 3ème cycle Lyon (1970)

/40/ R. FREEMAN, S. WITTEKOEK et R.R. ERNST J. Chem. Phys.

52, 1529, (1970)

/41/ C.H. WANG, D.M. GRANT et J.M. LYRELA J. Chem. Phys.

55, 4674, (1971)

/42/ P.S. HUBBARD Phys. Rev. 109, 1153, (1958)

C H A P I T R E IV

SEPARATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION A PARTIR DE L'EFFET ISOTOPIQUE

En opérant sur le chloroforme naturel /1//2/ nous avons montré qu'il était possible, à partir du spectre protonique, de tirer des informations sur la relaxation du carbone 13 dont le pourcentage naturel est de 1,1. En effet, nous avons observé que les raies satellites $\{^{13}C - ^{1}H\} - J_{^{13}C-^{1}H} = 209$ Hz - du spectre protonique se relaxaient plus rapidement que la raie $\{^{12}C - ^{1}H\}$. Cette différence est due au fait qu'il existe dans les molécules $^{13}C - ^{1}H\ Cl_3$ un mécanisme de relaxation supplémentaire que l'on ne rencontre pas dans les molécules $^{12}C\ ^{1}H\ Cl_3$, il s'agit de l'interaction dipolaire intermoléculaire proton - carbone 13 /3/.

Une étude de la relaxation de deux spins couplés AX, a été effectuée pour la molécule HF par Solomon et Bloembergen /4/ et pour $CHF\ Cl_2$ par Mackor et Maclean /5/ ; dans les deux cas le noyau A est le proton, tandis que le noyau X est le fluor. Le système $(^{13}C - ^{1}H)$ a aussi été envisagé pour des échantillons enrichis par Alger, Collins et Grant /3b/. En observant, comme nous le faisons, la résonance protonique uniquement, Ozawa, Arata et Fujiwara /6/ ont traité le cas de l'acide formique. L'extension de ce genre d'étude à des systèmes plus compliqués, a été réalisé par les mêmes auteurs /7/ dans le cas du méthanol. Enfin, et plus récemment, Heatley /8/ vient de reprendre la même idée en déterminant les constantes de diffusion moléculaire de liquides simples et purs par le biais de la relaxation des satellites du carbone 13, protoniques. Par conséquent nous pouvons parler d'effet isotopique en relaxation magnétique nucléaire /6/ et le but de ce chapitre est de présenter son étude analytique détaillée dans le cas AX. Nous

verrons que cette étude aboutit à des résultats pratiques importants.

En effet, les travaux cités, étaient exclusivement consacrés à l'examen du mécanisme de relaxation dipôle-dipôle intramoléculaire entre le carbone 13 et les protons. Nous proposons alors une étude tenant compte des diverses interactions au niveau de l'isotope couplé au proton - couplage scalaire, anisotropie d'écran, spin-rotation - interactions que nous qualifierons d'"externes" (EXT) par opposition au mécanisme dipôle-dipôle (DD).

Dans un premier temps nous montrerons que l'observation de l'effet Overhauser homonucléaire permanent (PHNOE) permet de déterminer quel est le mécanisme prédominant dans la relaxation du noyau X. Par exemple un effet Overhauser négatif est caractéristique d'interactions externes prédominantes. Toutefois la mesure du paramètre η à elle seule ne peut conduire à la détermination des différents paramètres de relaxation /9//10/. Pour cela, une analyse des courbes d'évolution des raies satellites est nécessaire : Evolution d'une raie préalablement inversée (impulsion sélective π) puis évolution simultanée de la seconde raie protonique (cas AX) ou effet Overhauser homonucléaire transitoire (THNOE). Lorsque ces évolutions sont lentes, la méthode sélective des vitesses initiales peut être utilisée /11/. Cette méthode consiste à observer de façon purement impulsionnelle le début des évolutions des transitions après perturbation du système de spins. Nous verrons que, lorsqu'elle est applicable, elle conduit à une détermination aisée des paramètres de relaxation. En effet nous montrerons qu'il est possible de mesurer la vitesse initiale v_1 d'une raie seule -après inversion- et les vitesses initiales v_2 des deux raies - après deux impulsions sélectives π simultanées sur chacune.

Le formalisme théorique sera établi à partir des probabilités de transitions de relaxation spin-milieu qui existent entre les quatre niveaux d'énergie du système AX - Figure V.1. Les transitions de résonance, $\Delta m = \pm 1$, sont (1-3) et (2-4) pour le noyau A et (1-2) et (3-4) pour le noyau X. Les probabilités de transition de relaxation sont les suivantes :

$$W_{13} = W_{24} = W'_A + 0{,}15\ R_{dd} \qquad \Delta m = \pm 1$$

$$W_{12} = W_{34} = W'_X + 0{,}15\ R_{dd} \qquad \Delta m = \pm 1$$

$$W_{14} = 0{,}6\ R_{dd} \qquad \Delta m = \pm 2$$

$$W_{23} = 0{,}1\ R_{dd} \qquad \Delta m = 0$$

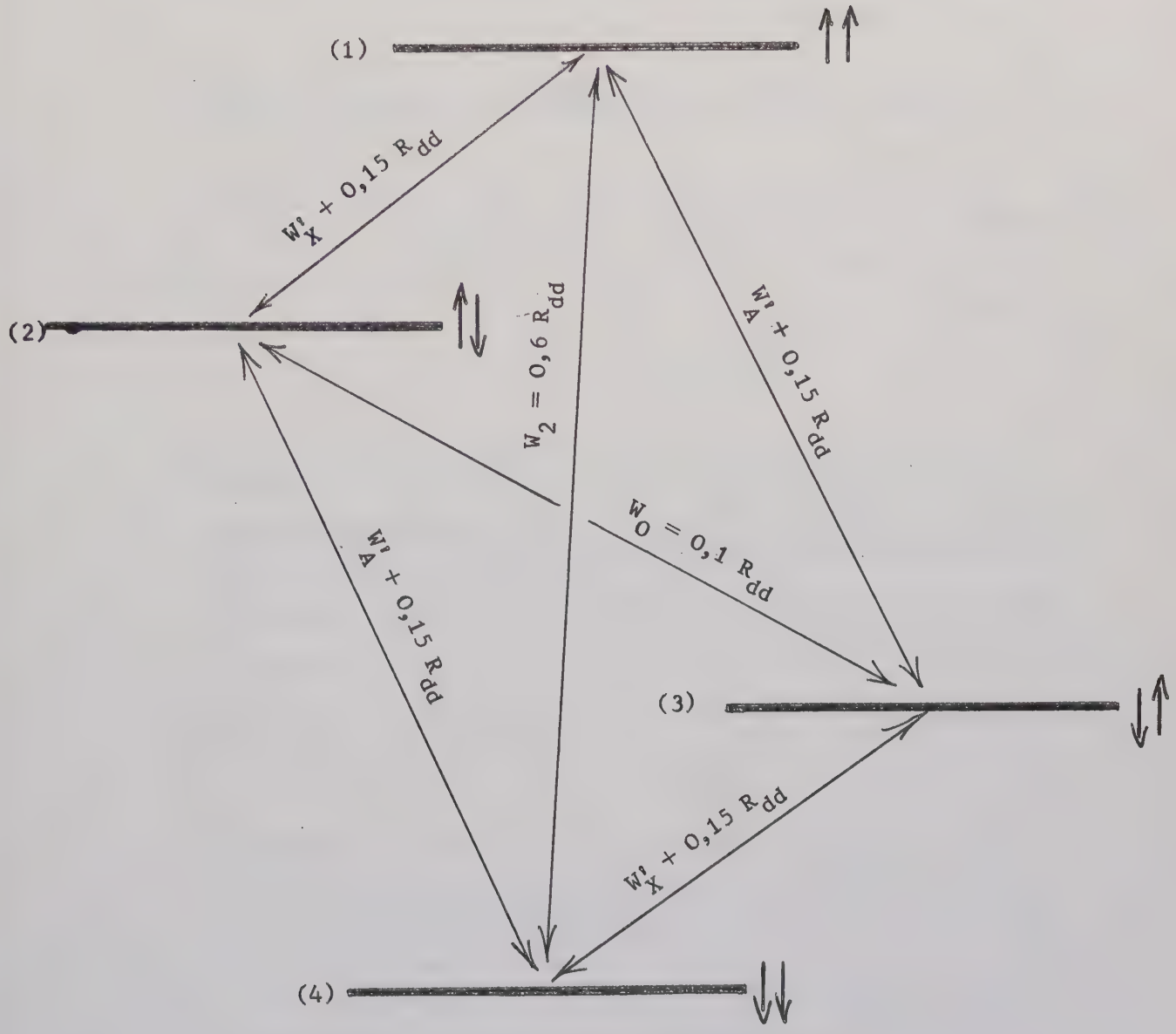


Figure IV.1. Schéma des niveaux d'énergie du système AX et vitesses de relaxation spin-milieu.
W'_A et W'_X désignent les probabilités de transitions des noyaux A et X sous influence de facteurs externes uniquement. Remarquons que la quantité $2\ W'_A$ est égale à la vitesse de relaxation du pic central.

IV.1. Effet isotopique et effet Overhauser homonucléaire permanent (PHNOE)

Le principe du calcul des PHNOE a été indiqué au chapitre I -calcul du paramètre η_U - notamment dans l'appendice de ce chapitre. Nous allons montrer comment les variations observées dans l'intensité des raies renseignent sur les mécanismes de relaxation qui interviennent.

IV.1.1. Calcul des effets Overhauser homonucléaires permanents.

L'intensité d'une raie quelconque du système de spins est modifiée lors de la saturation d'une transition distincte. Cette modification est caractérisée par le paramètre défini comme étant le rapport :

$$\eta = \frac{I^{DR} - I^{SR}}{I^{SR}}$$

où I^{SR} est l'intensité de la raie observée en simple résonance et I^{DR} son intensité pendant l'expérience de double résonance. Si nous saturons par exemple la raie (1-3) il s'ensuit des modifications d'intensité des trois autres raies qui s'expriment à partir des variations de populations χ_i

(IV.1.) $$\eta_U = \frac{\chi_4 - \chi_2}{q\ \omega_{42}} \quad , \quad \eta_p = \frac{\chi_4 - \chi_3}{q\ \omega_{43}} \quad , \quad \eta_R = \frac{\chi_2 - \chi_1}{q\ \omega_{21}}$$

Nous avons montré au chapitre I, que ces rapports s'exprimaient à partir des probabilités de transitions de relaxation. Les résultats concernant le cas AX figurent sur la table IV.1.

$$\eta_U = \frac{1}{D}\,(0{,}06\ R_{dd}^2 - (W'_X + 0{,}15\ R_{dd})^2) \qquad \text{(PHNOE)}$$

$$\eta_p = \frac{\gamma_A}{\gamma_X}\ \frac{1}{D}\ ((W'_A + 0{,}15\ R_{dd})(W'_X + 0{,}15\ R_{dd}) + 0{,}6\ R_{dd}(W'_A + W'_X + 0{,}4\ R_{dd}))$$

$$\eta_R = -\ \frac{\gamma_A}{\gamma_X}\ \frac{1}{4D}\ ((4W'_A + 0{,}15\ R_{dd})(W'_X + 0{,}15\ R_{dd}) + (W'_X + 0{,}15 R_{dd})(0{,}9 R_{dd}) + 0{,}14 R_{dd}^2))$$

$$D = (W'_X + 0{,}25\ R_{dd})(W'_X + 0{,}75\ R_{dd}) + (W'_A + 0{,}15\ R_{dd})(2W'_X + R_{dd})$$

Table IV.1. Paramètres d'effets Overhauser pour un système de spins A et X de rapports gyromagnétiques respectifs γ_A et γ_X.

Nous pouvons indiquer les deux cas extrêmes :

- Les interactions DD sont négligeables devant les interactions EXT
- Les interactions DD sont déterminantes.

Les résultats sont reportés dans la table IV. 2.

Effet dominant	η_U (PHNOE)	η_p	η_R
EXT	$-\frac{W'_X}{2W'_A + W'_X}$	$\frac{\gamma_A}{\gamma_X}\frac{W'_A}{2W'_A + W'_X}$	$-\frac{\gamma_A}{\gamma_X}\frac{W'_A}{2W'_A + W'_X}$
DD	$\frac{1}{9}$	$\frac{7}{9}\frac{\gamma_A}{\gamma_X}$	$-\frac{1}{3}\frac{\gamma_A}{\gamma_X}$

Table IV.2. Cas particuliers d'effets Overhauser permanents.

II.1.2. Mise en évidence de la nature des mécanismes de relaxation.

Dans l'étude de l'effet isotopique nous ne disposons que des deux raies A(A-X) et du pic central A. L'étude de la relaxation du pic central nous permet de mesurer W'_A. D'autre part si nous saturons l'une des raies A(A - X) la variation d'intensité de l'autre raie- non connectée - permet d'évaluer η_U (PHNOE). Quelles informations peut-on en tirer ?

a) relaxation externe uniquement.

Comme l'indique le résultats de la table IV.2, l'irradiation d'une raie satellite provoque une diminution de l'autre et d'autant plus marquée que W'_X est grand par rapport à W'_A. Ainsi cette variation ($\eta_U < 0$) indique l'existence de mécanismes EXT que l'on peut supposer assez importants. Il est alors intéressant de faire l'étude de cette variation lorsque la température s'élève : par exemple η_U diminue en valeur algébrique si W'_X provient principalement du mécanisme de spin-rotation et croît - en valeur algébrique-

dans le cas où d'autres mécanismes EXT interviennent.

b) relaxation dipôle-dipôle uniquement.

La valeur $\eta_U = 1/9$ correspondant à cette situation traduit une augmentation de l'intensité de la raie non irradiée. Ce cas ne peut se rencontrer que très rarement compte tenu du fait que les noyaux A et X, en plus de leurs interactions dipolaires intramoléculaires mutuelles subissent l'action des champs aléatoires créés par le milieu. (W'_A peut être faible mais non nul).

c) relaxation externe et dipolaire pour A, dipolaire seulement pour X.

Dans cette hypothèse nous pouvons écrire :

$$\eta_U = \frac{0{,}0375\ R_{dd}}{W'_A + 0{,}3375\ R_{dd}} \qquad \text{(IV.2)}$$

L'effet se traduit encore par une augmentation de l'intensité de la raie non irradiée, mais inférieure à 1/9.

Ce cas peut se produire si les interactions EXT intramoléculaires auxquelles est soumis le noyau X sont faibles et s'il est en outre protégé des interactions de dipôles extérieurs à la molécule par un écran naturel. C'est le cas pour le carbone 13 dans le chloroforme par exemple, les noyaux de chlore créant l'effet de blindage.

Si l'on veut mettre en évidence l'interaction DD, il faut allonger le temps de relaxation des noyaux A (rendre W'_A très petit) en réduisant les influences extérieures : désoxygénation poussée ou dilution dans un solvant inerte.

En conclusion l'effet Overhauser permanent permet de savoir si la relaxation est essentiellement d'origine dipolaire, toutefois une telle indication est insuffisante lorsqu'il s'agit de déterminer W'_X et R_{dd}. Par contre sa mesure se révèle utile parce qu'elle fournit une indication initiale qualitative sur les mécanismes qui interviennent, puis un moyen quantitatif de vérifier les résultats que nous atteindrons par la méthode que nous allons proposer.

IV. 2. Effet isotopique dans les phénomènes transitoires.

L'évolution libre des raies d'un système de spins ne peut en général être représentée par une loi simplement exponentielle. En effet le couplage des transitions entre elles, introduit des termes croisés de relaxation ; par exemple pour un système de deux spins l'évolution continue des raies est décrite par une somme de trois termes exponentiels de constantes de temps différentes. L'analyse théorique permet d'exprimer sans difficultés ces constantes de temps, par contre leur extraction à partir des courbes expérimentales s'avère beaucoup plus délicate. Certaines astuces expérimentales,comme des expériences de double ou triple résonance /12//13/ permettent d'observer des évolutions simplement exponentielles. En changeant de jeux de raies irradiées et observées, il est alors possible de déterminer toutes les probabilités de transitions thermiques d'un système de deux spins /13b/.

Malheureusement ces possibilités ne se présentent pas lors de l'étude de l'effet isotopique, et nous devons extraire les constantes de temps nécessaires à la détermination de W'_X et R_{dd}, de l'analyse des courbes d'évolution par la méthode des vitesses initiales.

IV.2.1. Evolution libre des raies d'un système AX.

L'étude de l'évolution libre des deux raies satellites du noyau A est beaucoup plus riche en informations que celle de l'effet Overhauser permanent puisqu'elle peut conduire à la détermination des probabilités de transitions de relaxation qui existent entre les quatre niveaux.

Nous conduirons cette étude à partir des équations différentielles qui décrivent le comportement des écarts de population χ_i des différents niveaux par rapport à leur valeur d'équilibre thermique ($\chi_i = N_i - N_i^o$, $i = 1, 2, 3, 4$)

$$
(IV,3)\quad
\begin{cases}
\frac{d}{dt}\chi_1 = -(W'_A + W'_X + 0,9R_{dd})\chi_1 + (W'_X + 0,15R_{dd})\chi_2 + (W'_A + 0,15R_{dd})\chi_3 + 0,6R_{dd}\cdot\chi_4 \\
\frac{d}{dt}\chi_2 = (W'_X + 0,15R_{dd})\chi_1 - (W'_A + W'_X + 0,4R_{dd})\chi_2 + 0,1R_{dd}\chi_3 + (W'_A + 0,15R_{dd})\chi_4 \\
\frac{d}{dt}\chi_3 = (W'_A + 0,15R_{dd})\chi_1 + 0,1R_{dd}\chi_2 - (W'_A + W'_X + 0,4R_{dd})\chi_3 + (W'_X + 0,15R_{dd})\chi_4 \\
\frac{d}{dt}\chi_4 = 0,6R_{dd}\chi_1 + (W'_A + 0,15R_{dd})\chi_2 + (W'_X + 0,15R_{dd})\chi_3 - (W'_A + W'_X + 0,9R_{dd})\chi_4
\end{cases}
$$

L'étude expérimentale porte sur les transitions (3-1) et (4-2) et l'intensité de chacune des raies s'écrit sous forme réduite :

$$
(IV,4)\qquad i_{ij}(t) = \frac{I_{ij}(t)}{I^o_{ij}} = 1 + \frac{\chi_i - \chi_j}{q\ \omega_{ij}},\quad (ij \equiv 31 \text{ et } 42)
$$

Dans cette expression $\omega_{ij} = \frac{1}{\hbar}(E_i - E_j)$ et $q = \frac{\hbar}{NkT}$

où N est le nombre d'états de spins (4),

Il est préférable d'utiliser à la place des équations (IV.3) - obtenues au chapitre III - les équations (IV.5) qui représentent l'évolution de l'une des raies en fonction de deux, prises parmi les trois autres. /12//13/.

$$
(IV,5)\quad
\begin{cases}
\frac{d}{dt}(\chi_3 - \chi_1) = -(2W'_A + W'_X + 1,05R_{dd})(\chi_3 - \chi_1) + (W'_X + 0,05R_{dd})(\chi_4 - \chi_2) - 0,5R_{dd}(\chi_4 - \chi_3) \\
\frac{d}{dt}(\chi_4 - \chi_2) = -(2W'_A + W'_X + 1,05R_{dd})(\chi_4 - \chi_3) + (W'_X + 0,05R_{dd})(\chi_3 - \chi_1) - 0,5R_{dd}(\chi_2 - \chi_1) \\
\frac{d}{dt}(\chi_2 - \chi_1) = -(W'_A + 2W'_X + 0,55R_{dd})(\chi_2 - \chi_1) + (W'_A + 0,05R_{dd})(\chi_4 - \chi_3) - 0,5R_{dd}(\chi_3 - \chi_1) \\
\frac{d}{dt}(\chi_4 - \chi_3) = -(W'_A + 2W'_X + 0,55R_{dd})(\chi_4 - \chi_3) + (W'_A + 0,05R_{dd})(\chi_2 - \chi_1) - 0,5R_{dd}(\chi_4 - \chi_2)
\end{cases}
$$

A priori il faut s'attendre à ce que l'intensité de chacune de ces raies évolue selon une somme de quatre exponentielles. En fait la situation est un peu moins complexe dans la mesure où l'une des constantes d'évolution est toujours nulle/14/. Par ailleurs si on étudie non pas l'intensité de chacune des raies prises individuellement, mais la somme ou la différence de ces intensités, on s'aperçoit

que certaines de ces quantités évoluent suivant une exponentielle unique. C'est ainsi que la différence $D_A = - D_X = (\chi_3 - \chi_1)-(\chi_4 - \chi_2)$ évolue suivant la seule exponentielle λ_3. Les différentes constantes de temps que fait apparaître la résolution du système sont :

$$\text{(IV.6)} \quad \begin{cases} \lambda_1 = - (W'_A + W'_X + R_{dd}) + [(W'_A - W'_X)^2 + 0{,}25\ R_{dd}^2]^{\frac{1}{2}} \\ \lambda_2 = - (W'_A + W'_X + R_{dd}) - [(W'_A - W'_X)^2 + 0{,}25\ R_{dd}]^{\frac{1}{2}} \\ \lambda_3 = - 2(W'_A + W'_X) - 0{,}6\ R_{dd} \end{cases}$$

La résolution analytique du système (IV.5) suppose connues les conditions initiales que nous allons fixer expérimentalement.

IV.2.2. Evolution de l'intensité des raies après différentes perturbations initiales.

Les évolutions libres des raies (3-1) et (4-2) s'effectuent après une modification des populations de deux niveaux d'énergie au moins, par une perturbation qui définit les conditions initiales de l'expérience donc les constantes qui interviennent dans la résolution analytique. Nous avons le choix entre un certain nombre de perturbations initiales qui déclencheront le phénomène ultérieur d'évolution des raies.

a) Saturation de la raie (4-2) et observations des raies (4-2) et (3-1).

Les conditions initiales s'écrivent :

$$\text{(IV.7)} \quad \begin{cases} I_{42}(0) = 0 \\ I_{31}(0) = (1 + \eta_U) I^{\circ}_{31} \\ I_{21}(0) = (1 + \eta_p) I^{\circ}_{21} \\ I_{43}(0) = (1 + \eta_R) I^{\circ}_{43} \end{cases}$$

Conditions qui entraînent

$$\text{(IV.8)} \quad \left| \begin{array}{l} \chi_4 - \chi_2 = - q\ \omega_A \\ \chi_3 - \chi_1 = \eta_U\ q\ \omega_A \\ \chi_2 - \chi_1 = \eta_p\ q\ \omega_X \\ \chi_4 - \chi_3 = \eta_R\ q\ \omega_X \end{array} \right.$$

Et l'on obtient finalement l'évolution de l'intensité i_{42} du satellite irradié et celle i_{31} du satellite non irradié.(*)

$$\text{(IV.9)} \quad \left| \begin{array}{l} i_{31}(t) = 1 + \frac{1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}\{[(a+\lambda_2)(\eta_U-1)+d(\eta_p+\eta_R)\ \frac{\omega_X}{\omega_A}\ ]e^{\lambda_1 t} \\ \qquad\qquad - [(a+\lambda_1)(\eta_U-1)+d(\eta_p+\eta_R)\ \frac{\omega_X}{\omega_A}\ ]e^{\lambda_2 t}\} \\ \qquad\qquad + \frac{1}{2}\ (\eta_U + 1)e^{\lambda_3 t} \\ \\ i_{42}(t) = i_{31}(t) - (\eta_U + 1)e^{\lambda_3 t} \end{array} \right.$$

Ces expressions montrent que la description des deux grandeurs observables $i_{42}(t)$ et $i_{31}(t)$, repose sur la connaissance des PHNOE η_U , η_p et η_R. Or malheureusement un seul de ces coefficients nous est accessible, η_U, et encore est-il pratiquement impossible de le mesurer avec une grande précision.

b) Inversion de la raie (4-2) et observation des raies (4-2) et (3-1).

Les conditions initiales s'écrivent :

$$\text{(IV.10)} \quad \left| \begin{array}{l} I_{42}(0) = - I^o_{42} \\ I_{31}(0) = \quad I^o_{31} \\ I_{21}(0) = \quad I^o_{21} \\ I_{43}(0) = \quad I^o_{43} \end{array} \right.$$

et elles imposent à leur tour

(*) $a = W'_A + W'_X + R_{dd}$

$d = W'_2 - W'_0 = 0,5\ R_{dd}$

$$(IV.11)\quad \left| \begin{array}{l} \chi_4 - \chi_2 = -\,2\,q\,\omega_A \\ \chi_3 - \chi_1 = \chi_2 - \chi_1 = \chi_4 - \chi_3 = 0 \end{array} \right.$$

Les coefficients des exponentielles ont cette fois une forme plus simple et s'expriment à l'aide des paramètres de relaxation :

$$(IV.12)\quad \left| \begin{array}{l} i_{31}(t) = 1 + \dfrac{W'_A - W'_X - R'}{2\,R'}\, e^{\lambda_1 t} - \dfrac{W'_A - W'_X + R'}{2\,R'}\, e^{\lambda_2 t} + e^{\lambda_3 t} \\ \\ i_{42}(t) = 1 + \dfrac{W'_A - W'_X - R'}{2\,R'}\, e^{\lambda_1 t} - \dfrac{W'_A - W'_X + R'}{2\,R'}\, e^{\lambda_2 t} - e^{\lambda_3 t} \end{array} \right.$$

avec $R' = \left[(W'_A - W'_X)^2 + 0{,}25\, R_{dd}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$

c) Inversion simultanée des raies (4-2) et (3-1)
Observation de leur retour à l'équilibre.

Les conditions initiales sont cette fois :

$$(IV.13)\quad \left| \begin{array}{l} I_{42}(0) = -\,I^o_{42} \\ I_{31}(0) = -\,I^o_{31} \\ I_{21}(0) = \;\; I^o_{21} \\ I_{43}(0) = \;\; I^o_{43} \end{array} \right.$$

ou encore

$$(IV.14)\quad \left| \begin{array}{l} \chi_4 - \chi_2 = \chi_3 - \chi_1 = -\,2\,q\,\omega_A \\ \chi_2 - \chi_1 = \chi_4 - \chi_3 = 0 \end{array} \right.$$

On obtient les lois d'évolution

$$(IV.15)\quad i_{31}(t) = i_{42}(t) = 1 + \frac{W'_A - W'_X - R'}{R'}\, e^{\lambda_1 t} - \frac{W'_A - W'_X + R'}{R'}\, e^{\lambda_2 t}$$

Ces lois sont, bien entendu, identiques pour chaque raie et ne dépendent plus que de deux constantes de temps.

Le problème essentiel est la détermination des trois constantes λ_1, λ_2, λ_3 à partir desquelles nous calculerons W'_X et R_{dd}.

L'opération est simplifiée par la connaissance de W'_A . Il faut aussi examiner les lois d'évolution et voir quelles sont les vitesses de relaxation les plus accessibles dans l'analyse. Par exemple il est clair que la différence des intensités réduites permet la détermination de λ_3. L'analyse des fins d'évolution donnera, de même, la plus faible vitesse de relaxation. Il reste à vérifier si le coefficient qui lui est affecté a une valeur suffisante pour permettre l'opération. Ceci nous amène à procéder à un examen serré de quelques cas extrêmes.

IV.2.3. Analyse des différentes situations possibles.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas IV.2.2.b) dans lequel la perturbation appliquée à la transition (4-2) provoque une modification transitoire de l'intensité de la raie (3-1) désignée sous le nom d'effet Overhauser homonucléaire transitoire (THNOE). Ce phénomène sera ainsi analysé pour différentes situations.

a) Relaxation externe (EXT) uniquement.

Supposons pour simplifier que les interactions dipôle-dipôle intramoléculaire soient très faibles devant les autres mécanismes de relaxation. Cette hypothèse implique $R_{dd} \simeq 0$. Les formules (IV.12) correspondant à nos conditions initiales, avec les valeurs (IV.6) conduisent à :

$$\text{(IV.16)} \qquad \begin{cases} i_{31}(t) = 1 - e^{-2W'_A t} + e^{-2(W'_A + W'_X)t} \\ i_{42}(t) = 1 - e^{-2W'_A t} - e^{-2(W'_A + W'_X)t} \end{cases}$$

L'évolution de la raie inversée est monotone tandis que la raie non perturbée décroît, passe par un minimum $i_{31}(t_m)$ à la date t_m telle que :

$$\text{(IV.17)} \qquad \begin{cases} t_m = \dfrac{1}{2W'_X} \log \dfrac{W'_A + W'_X}{W'_A} \\ i_{31}(t_m) = 1 - \dfrac{W'_X}{W'_X + W'_A} e^{-2W'_A t_m} \end{cases}$$

La mesure de t_m, aussi bien que celle de $i_{31}(t_m)$ permettent d'obtenir W'_X connaissant W'_A.

b) Relaxation dipolaire (DD) uniquement.

Les formules (IV.12) donnent cette fois, en prenant $W'_A = W'_X = 0$,

$$\text{(IV.18)} \quad \begin{cases} i_{31}(t) = 1 - \frac{1}{2} e^{-1/2\, R_{dd} t} - \frac{1}{2} e^{-3/2\, R_{dd} t} + e^{-0,6\, R_{dd} t} \\ \\ i_{42}(t) = 1 - \frac{1}{2} e^{-1/2\, R_{dd} t} - \frac{1}{2} e^{-3/2\, R_{dd} t} - e^{-0,6\, R_{dd} t} \end{cases}$$

La détermination de R_{dd} n'est pas très aisée, mais cette situation est physiquement peu probable, comme nous l'avons déjà signalé en (IV.1.2.b).

c) Relaxation externe et dipolaire (EXT + DD) pour A et dipolaire (DD) seulement pour X.

Lorsque cette approximation est légitime - (IV.1.2.c) - nous pouvons écrire :

$$\text{(IV.19)} \quad \begin{cases} i_{31}(t) = 1 + \dfrac{W'_A - R'}{2R'} e^{\lambda_1 t} - \dfrac{W'_A + R'}{2R'} e^{\lambda_2 t} + e^{\lambda_3 t} \\ \\ i_{42}(t) = i_{31}(t) - 2 e^{\lambda_3 t} \end{cases}$$

avec $R' = (W'^2_A + 0,25\, R^2_{dd})^{\frac{1}{2}}$

La contribution dipolaire R_{dd} qui nous intéresse peut être déterminée simplement sur la différence $i_{31}(t) - i_{42}(t)$ permettant ainsi la mesure de $\lambda_3 = -2W'_A - 0,6\, R_{dd}$ dans ce cas la valeur de η_U et le lissage des évolutions précédentes permettent de confirmer les valeurs ainsi obtenues.

d) Cas général - mécanismes EXT et DD pour les deux noyaux .

Comme pour le cas précédent, la constante de temps λ_3 est facile à obtenir à partir de l'étude de la différence $i_{31}(t) - i_{42}(t)$. Il reste cependant à déterminer W'_X : ceci peut être réalisé si l'on

mesure λ_1 qui est la plus faible constante en valeur absolue, à la condition toutefois que le coefficient qui lui est affecté ne soit pas initialement trop petit. Cette détermination s'effectue sur la fin des déclins de $i_{31}(t)$ et $i_{42}(t)$ qui doivent présenter la même vitesse de relaxation. A l'intérieur de ce cas général nous indiquerons deux cas extrêmes dont on peut tirer plus ou moins parti.

i) Les noyaux A et X sont soumis aux mêmes influences extérieures $W'_A = W'_X$.

On obtient à partir des formules (IV.6) :

$$\text{(IV.20)} \qquad \left| \begin{array}{l} \lambda_1 = -2\,W'_X - 0{,}5\,R_{dd} \\ \lambda_2 = -2\,W'_X - 0{,}5\,R_{dd} \\ \lambda_3 = -2\,W'_X - 0{,}6\,R_{dd} \end{array} \right.$$

et (IV.12)

$$\text{(IV.21)} \qquad \left| \begin{array}{l} i_{31}(t) = 1 - \frac{1}{2} e^{\lambda_1 t} - \frac{1}{2} e^{\lambda_2 t} + e^{\lambda_3 t} \\ i_{42}(t) = 1 - \frac{1}{2} e^{\lambda_1 t} - \frac{1}{2} e^{\lambda_2 t} - e^{\lambda_3 t} \end{array} \right.$$

On peut remarquer que les trois constantes de temps ne sont pas très différentes si bien que la raie (3-1) sera peu affectée par l'inversion de la raie (4-2) même si W'_X (ou W'_A) est élevé devant R_{dd}. Le PHNOE η_U - cf. table IV.1 - sera négatif. Nous aurons alors un cas difficile à traiter.

ii) Cas particulier où seul W'_X est élevé.

Si W'_X est grande devant W'_A et R_{dd} sans que ces paramètres soient dans l'absolu négligeables, les constantes de temps tendent vers :

$$\text{(IV.22)} \qquad \left| \begin{array}{l} \lambda_1 \simeq -(W'_A + R_{dd}) \\ \lambda_2 \simeq -2\,W'_X \simeq \lambda_3 \end{array} \right.$$

A la limite, les lois d'évolution tendent aussi vers les formes :

$$(IV.23)\quad \left| \begin{array}{l} i_{31}(t) \sim 1 - e^{\lambda_1 t} + e^{\lambda_3 t} \\ i_{42}(t) \sim 1 - e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_3 t} \end{array} \right.$$

le résultat est assez important car il montre que l'évolution de chaque raie est sensiblement représentée par une somme de deux exponentielles dont les constantes de temps sont très différentes et les coefficients de pondération à peu près égaux.

A la fin de l'évolution on mesure $\lambda_1 \simeq -(W'_A + R_{dd})$ et au début $\lambda_3 \simeq -2\,W'_X$. Nous remarquons en outre que l'intensité $i_{31}(t)$ diminue fortement - THNOE important - phénomène qui va de pair avec un PHNOE fortement négatif.

Il est inutile de recommencer l'analyse pour le cas où W'_A serait à son tour très élevé, il suffit en effet d'échanger les symboles A et X, λ_2 remplaçant formellement λ_1 dans l'évolution. On constate que la raie (3→1) évolue peu, le PHNOE sera faible mais son signe dépendra toutefois des valeurs relatives de W'_X et R_{dd}.

L'ensemble des remarques faites au cours de ce paragraphe est d'une grande importance lorsque nous faisons le dépouillement des courbes expérimentales, étant donné précisément que la plupart des éventualités envisagées se présentent.

IV.3.4. Analyse des évolutions par la méthode des vitesses initiales.

L'enregistrement continu de l'évolution des intensités des transitions (4→2) et (3→1) est parfaitement réalisable comme l'a montré l'étude expérimentale du chapitre II. Cet enregistrement s'effectue le plus souvent par accumulations successives et ne présente pas de difficultés expérimentales lorsque les vitesses de relaxation sont élevées. On peut disposer assez rapidement de nombreuses courbes tracées indépendamment, ce qui constitue un bon critère de reproductibilité. Par contre, lorsque les évolutions sont lentes, les expériences deviennent extrêmement longues et il faut s'assurer d'un bon maintien de la ligne de base. Son niveau dépend de la stabilité du signal de référence et de l'homogénéité du champ H_o qui doit rester excellente et constante.

Les méthodes impulsionnelles permettent alors d'opérer plus rapidement mais ne donnent que des renseignements discrets sur l'état de $i_{31}(t)$. Il est alors judicieux de faire appel à la méthode des vitesses initiales.

Cette méthode s'applique aussi au cas d'enregistrements continus à condition d'avoir pris la précaution importante de normaliser les courbes, ce qui suppose que l'on a enregistré aussi le niveau origine des intensités.

Il est possible de représenter le début des courbes de retour à l'équilibre thermique par une loi simplement exponentielles avec une bonne approximation /11/. L'évolution initiale de la raie (i-j) est quasi-exponentielle pendant une durée t_o (comprise à partir du début de l'expérience) si on a la condition :

$$(\lambda_k - \lambda_\ell)^2 \, t_o^2 \ll 1 \qquad k, \ell = 1,2,3 \quad \ell \neq k \tag{IV.24}$$

qui indique qu'une évolution sera d'autant mieux approchée par une forme exponentielle simple, que les constantes de temps des différentes composantes seront plus voisines et ceci pendant plus longtemps.

Considérons alors l'intensité réduite de la transition ij, il vient :

$$i_{ij}(t) = 1 + \frac{(\chi_i - \chi_j)}{q\ \omega_{ij}} = 1 + A_{ij}\ e^{\lambda_{ij} t} \tag{IV.25}$$

si l'approximation est valable, pour $t \leq t_o$.
On obtient alors pour vitesse initiale :

$$v_{ij} = \frac{\left(\frac{d}{dt}\chi_i - \frac{d}{dt}\chi_j\right)_{t=0}}{\chi_i(0) - \chi_j(0)} \tag{IV.26}$$

Si nous écrivons l'équation pilote (IV.3) sous la forme condensée

$$\frac{d}{dt}\chi_i = \Sigma_i\ W_{ij}\ \chi_j \tag{IV.27}$$

il vient :

$$v_{ij} = \frac{\Sigma_k (W_{ki} - W_{kj})\ \chi_k(0)}{\chi_i(0) - \chi_j(0)} \tag{IV.28}$$

Les valeurs initiales des écarts de populations $\chi_k(0)$ sont déterminés par la manière dont le système de spins est perturbé avant le début de l'expérience. On remarque que le dénominateur de (IV.28) doit être différent de zéro et une vitesse ne peut être définie que pour une grandeur initialement modifiée.

a) Cas de l'inversion d'une seule raie A du système AX.

L'exploitation de l'effet isotopique en relaxation peut s'effectuer de la façon suivante :
Seule une raie satellite A est inversée par une impulsion sélective π, la vitesse initiale de cette raie s'écrit, utilisant (IV.11) et (IV.28) :

$$v_1 = - (2W'_A + W_X) - 0{,}8\ R_{dd} \qquad \text{(IV. 29)}$$

On ne peut définir la vitesse initiale de la seconde raie qui subit le THNOE ($\chi_i(0) - \chi_j(0) = 0$) mais lorsqu'on dispose des enregistrements normalisés de chaque raie il est possible d'introduire deux nouvelles grandeurs, normalisables

$$\text{(IV.30)} \qquad \begin{cases} i^+(t) = i_{31}(t) + i_{42}(t) \\ \\ i^-(t) = i_{31}(t) - i_{42}(t) \end{cases}$$

dont les vitesses initiales respectives sont :

$$\text{(IV.31)} \qquad \begin{cases} v^+ = - (2W'_A + R_{dd}) \\ \\ v^- = - (2W'_A + 2\ W'_X + 0{,}6\ R_{dd}) \end{cases}$$

La vitesse v^- est bien identique à λ_3 puisque $i^-(t)$ est une exponentielle simple.

Ce procédé évite donc l'écueil que présente parfois une extraction délicate des constantes de temps λ_1, λ_2 et λ_3. De plus il peut servir à des fins de vérification lorsque l'analyse directe est déjà réalisée.

b) Cas de l'inversion simultanée des deux raies A.

L'étude faite en IV.2.2.c) montre par le biais de la relation (IV.15) que les lois d'évolution des deux raies sont identiques

lorsque l'approximation des vitesses initiales convient, la vitesse commune s'écrit :

$$v_2 = - (2W'_A + R_{dd}) \qquad \text{(IV.32)}$$

On obtient le même résultat que pour v^+. Cette méthode s'applique bien lorsqu'on procède exclusivement à partir d'impulsions sélectives pour l'initialisation et la mesure de l'état d'aimantation. Il suffit alors d'observer une seule transition. L'inversion unique conduit à v_1, l'inversion double à v_2. Connaissant W'_A on détermine facilement W'_X et R_{dd}.

IV.2.5. Erreurs inhérentes aux méthodes d'inversion - Observations.

Nous nous intéressons essentiellement aux erreurs systématiques qui sont dues aux "pertes" d'aimantation pendant la durée de l'impulsion d'initialisation. Sauf erreurs accidentelles, ces pertes sont constantes pendant toutes les impulsions et n'interviennent plus sur la mesure si l'on prend le soin de laisser l'aimantation reprendre sa valeur d'équilibre thermique après échantillonnage unique. Les pertes d'aimantation correspondent à l'amortissement des oscillations de Torrey /15/ dont une impulsion ne constitue qu'un petit fragment /16/. Ces pertes dues à la relaxation transversale et à l'inhomogénéité du champ H_1 peuvent être minimisées en employant des durées d'impulsion courtes compatibles avec les critères de sélectivité /16/ et la bande passante du système de contrôle. D'autre part un calibrage imprécis de la durée des impulsions provoque une rotation de l'aimantation différente de π. S'il existe, ce défaut reste constant pendant l'expérience toute entière.

Il est possible d'étudier les conditions initiales dans le cas d'un retournement initial partiel et constant. Il en résulte une modification des coefficients de la loi d'évolution des raies, dont il faudra tenir compte dans le tracé des courbes théoriques.

a) Modification des lois d'évolutions lors d'un retournement initial partiel.

i) retournement d'une seule raie (4-2)

Les conditions intiales (IV.10) sont inchangées à l'exception de $I_{42}(0)$ qui devient :

$$I_{42}(0) = - k\, I^{o}_{42} \qquad k \leq 1 \tag{IV.33}$$

$k = 1$ correspond à un retournement total, $k < 1$ au retournement partiel. En reprenant les étapes des calculs, on obtient sans difficulté

$$\left| \begin{array}{l} i_{31}(t) = 1 + (\frac{1+k}{2})(\frac{W'_A - W'_X - R'}{2R'} e^{\lambda_1 t} - \frac{W'_A - W'_X + R'}{2R'} e^{\lambda_2 t} + e^{\lambda_3 t}) \\ i_{42}(t) = 1 + (\frac{1+k}{2})(\frac{W'_A - W'_X - R'}{2R'} e^{\lambda_1 t} - \frac{W'_A - W'_X + R'}{2R'} e^{\lambda_2 t} - e^{\lambda_3 t}) \end{array} \right. \tag{IV.34}$$

Seule l'amplitude des variations change, mais l'évolution dans le temps n'est pas modifiée et les courbes enregistrées pourront être utilisées pour déterminer λ_1, λ_2 ou λ_3.

ii) retournements simultanés des deux raies (4-2) et (3-1)

En procédant de la même manière et en supposant que l'erreur systématique est identique au niveau des deux impulsions, on obtient :

$$i_{31}(t) = i_{42}(t) = 1 + (1+k)\{\frac{W'_A - W'_X - R'}{2R'} e^{\lambda_1 t} - \frac{W'_A - W'_X + R'}{2R'} e^{\lambda_2 t}\} \tag{IV.35}$$

b) Invariance des vitesses initiales lors des retournements partiels.

Un calcul simple utilisant par exemple les expressions (IV.34) pour i_{42} - calcul de v_1 - ou (IV.35) - calcul de v_2, montre que si les retournements ont les mêmes caractéristiques, les vitesses initiales ne sont pas modifiées.

Nous avons admis que s'il y avait retournement partiel celui-ci était le même pour chaque raie lors des expériences à impulsions simultanées. Cette hypothèse a l'avantage de conduire à des résultats simples. Elle se justifie car les pertes d'aimantation sont essentiellement dues à la relaxation transversale, pertes identiques pour l'une et l'autre des deux raies étudiées.

IV. 3. Expériences mettant en jeu le rôle des différents mécanismes de relaxation.

L'étude expérimentale de l'effet isotopique sur la relaxation du proton a été conduite dans quatre produits : le chloroforme et le bromoforme - système ^{13}C - ^{1}H -, le trichlorosilane - système ^{29}Si - ^{1}H -, et enfin le phényl-sélénol - système ^{77}Se-^{1}H. L'analyse des courbes d'évolution libre jointe à la mesure des effets Overhauser homonucléaire (PHNOE) permet de mettre en évidence différents mécanismes dominants :

Dipôle-dipôle intramoléculaire ^{13}C - ^{1}H dans le chloroforme

Couplage scalaire du carbone 13 avec les noyaux halogènes dans le bromoforme.

Interaction de spin rotation pour le silicium 29 du trichlorosilane.

Effet d'anisotropie d'écran dans le cas du sélénium 77.

Les résultats quantitatifs obtenus notamment dans le cas du silicium 29 du trichlorosilane serviront à l'étude de la dynamique du milieu liquide. C'est ce qui sera fait au chapitre V, où plusieurs expériences complémentaires seront aussi proposées.

IV.3.1. Conditions expérimentales.

Les échantillons liquides ont été distillés sous vide et scellés après adjonction de quelques pour cent de T.M.S. nécessaire à la stabilisation interne du spectromètre puis désoxygénation par la méthode usuelle /1/. Le volume des échantillons, à l'intérieur des tubes de 5 mm, a été choisi assez faible - 0,2 cm^3 - pour éviter les pertes d'aimantation par diffusion. Les caractéristiques des différents produits sont indiquées dans la table IV.3.

$CH\,Cl_3$	Fluka (1% Ethanol)	$J_{^{13}C-^{1}H} = 209$ Hz (a)	$^{13}C = 1{,}108\%$ (c)
$CH\,Br_3$	Fluka (1% Ethanol)	$J_{^{13}C-^{1}H} = 206$ Hz (a)	$^{13}C = 1{,}108\%$ (c)
$SiHCl_3$	Fluka (Purum≥99%)	$J_{^{29}Si-^{1}H} = 306$ Hz (a)	$^{29}Si = 4{,}70\%$ (c)
C_6H_5SeH	P.C.R. Ref46140	$J_{^{77}Se-^{1}H} = 56{,}4$ Hz (b)	$^{77}Se = 7{,}50\%$ (c)

Table IV.3 Caractéristiques des produits utilisés.

a) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance" Vol. 2 Chapitre 12

b) mesure faite au laboratoire

c) Table Varian (5è édition)

Toutes les expériences sur la relaxation du proton ont été réalisées sur un spectromètre VARIAN HA 100 adapté aux méthodes sélectives de l'étude de la relaxation.

Nous avons cependant mesuré les temps de relaxation sur le pic central - $(2W'_A)^{-1}$ - par la méthode du passage adiabatique rapide /17/ procédé commode lorsque le problème de la sensibilité ne se pose pas. L'évolution continue des raies après inversion d'une raie satellite protonique par impulsion π a été enregistrée sur un moyenneur (CAT) par accumulations successives /18/.

Les expériences faites à la température ambiante ont pû être répétées un assez grand nombre de fois. Par contre, dans le cas du trichlorosilane, où une étude en fonction de la température a été conduite, les expériences hors de l'ambiante ont été moins nombreuses (4) en raison de leurs difficultés et de leur durée. La table IV.4 permet de comparer les sensibilités théoriques relatives pour une valeur du champ d'observation non saturant et pour des expériences de durées égales.

Produit	Durée de l'impulsion	Durée de l'enregistrement	Durée du cycle	Nombre d'accumulations	Sensibilité théorique
$CH\ Br_3$	0,4 s	50 s	64 s	256	1
$Si\ H\ Cl_3$	0,4 s	250 s	256 s	64	1,1
$C_6H_5Se\ H$	0,4 s	50 s	64 s	256	7,5

Table IV.4 Sensibilité théorique pour des expériences de même durée totale (4 h 33 mn 4 s) avec des satellites de ^{13}C, ^{29}Si, ^{77}Se et réalisées par accumulation des évolutions libres.

Ces expériences d'enregistrement de l'évolution libre des raies sont de deux types /18/.

i) observation de la recroissance d'une raie satellite initialement inversée par impulsion π (récupération post-inversion) - cf Figure II-5b) - chapitre II

ii) observation de l'évolution de la raie satellite non inversée (THNOE) -cf Figure II-5a) - chapitre II.

Les vitesses de relaxation observées sur les protons du trichlorosilane sont faibles sur un large domaine de température ($T_{1\ \text{pic central}}$) > 50 s entre -60°C et +70°C) et dans ce cas la

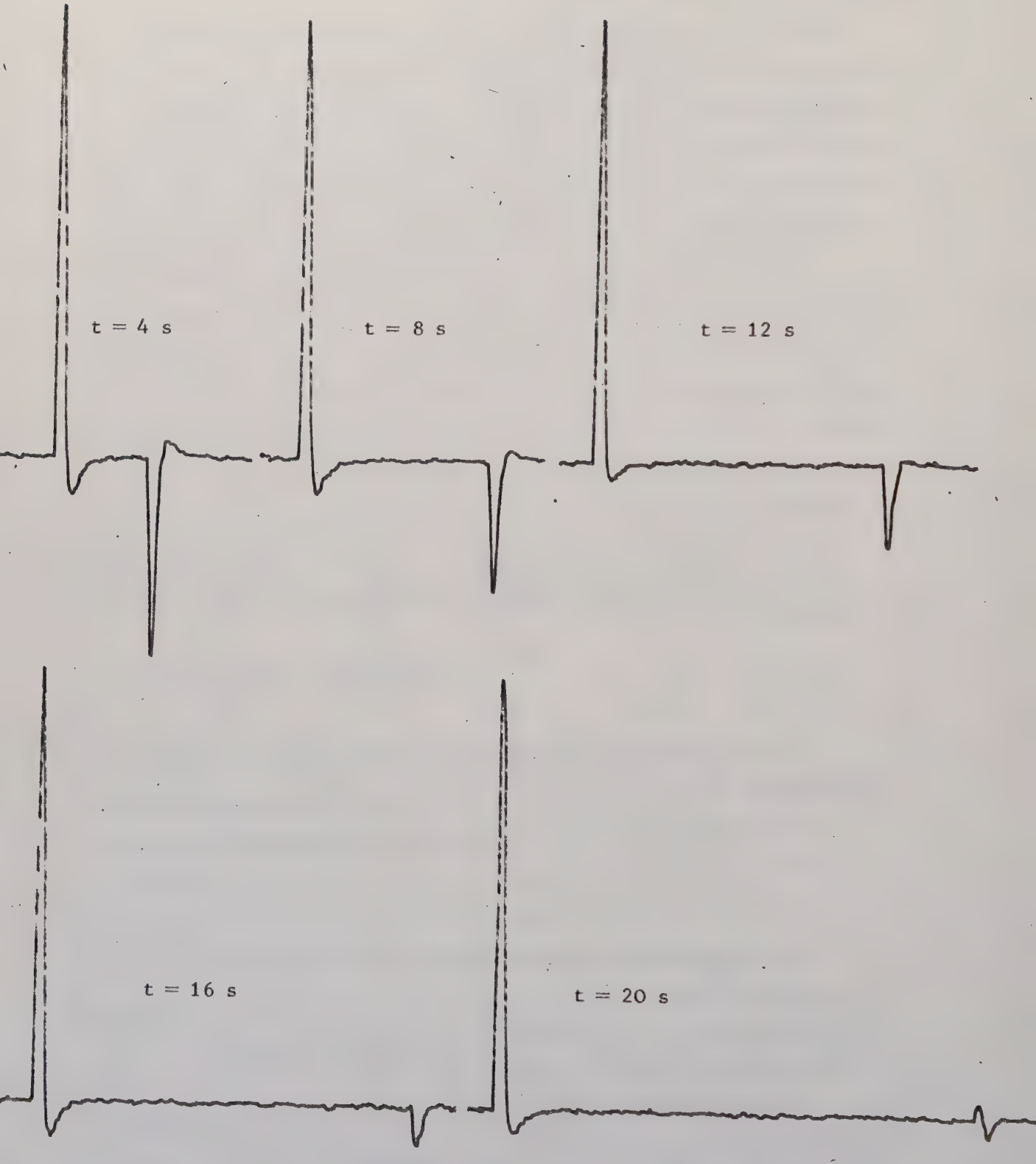


Figure IV. 2a. Mesure de la vitesse initiale v_1 du satellite protonique $\{^{29}Si - 1$ à champ faible après son inversion.
Echantillon Si H Cl_3 pur
Température 30°C $v_1 = -\ 26\ 10^{-3}\ s^{-1}$.

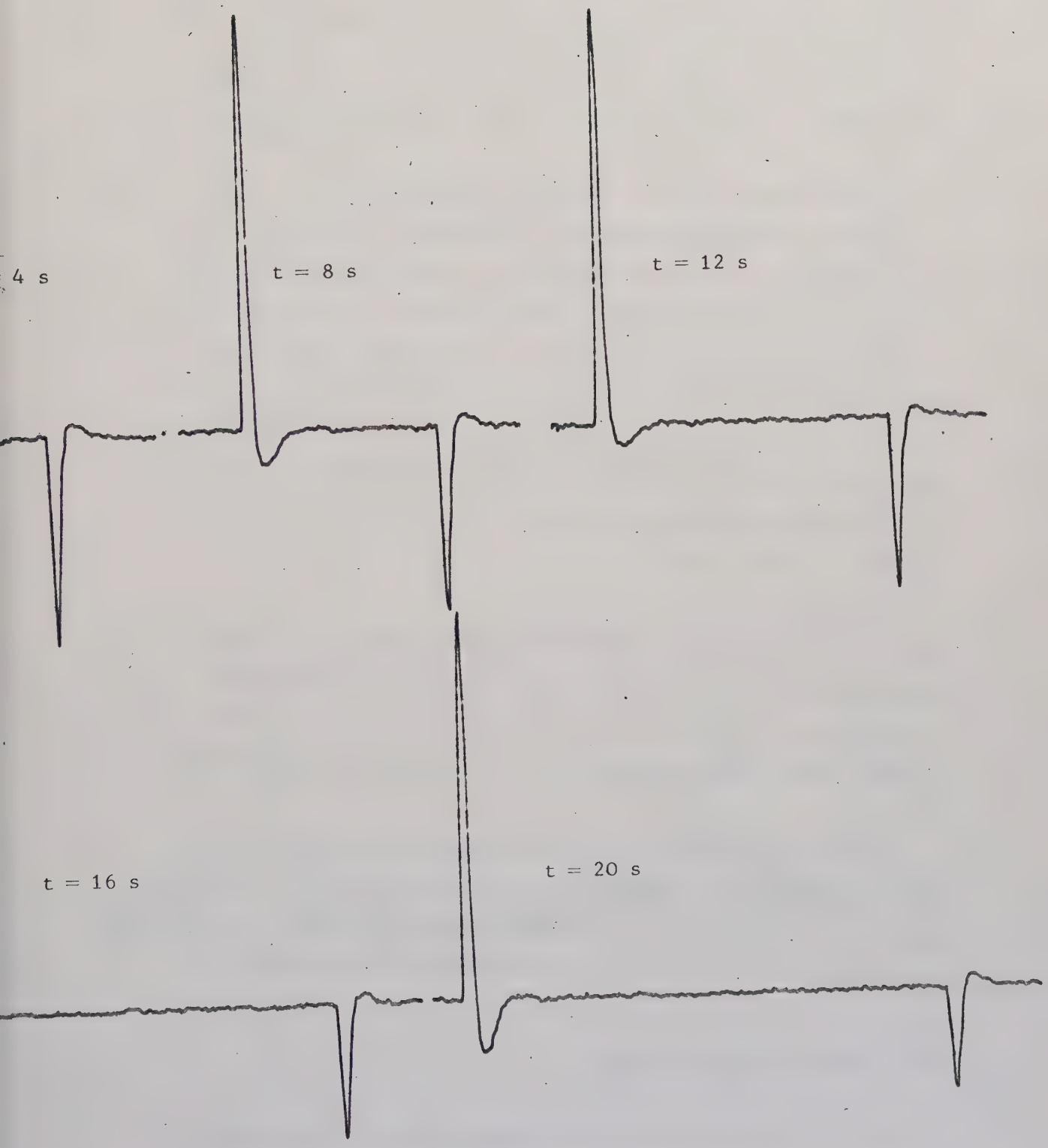


Figure IV.2b. Mesure de la vitesse initiale v_2 du satellite protonique $\{^{29}Si - ^{1}H\}$ à champ faible après inversion simultanée des deux satellites.
Echantillon Si H Cl_3 pur
Température 30°C $v_2 = - 12\ 10^{-3}\ s^{-1}$

méthode des vitesses initiales /11/ est applicable, de plus elle permet d'éviter les difficultés signalées en IV.2.4. Nous avons alors mesuré l'aimantation des raies satellites par la technique purement impulsionnelle, méthode (π, t, π).

i) Mesure de la vitesse initiale v_1 de l'un des satellites ($^{29}Si-^{1}H$) après son inversion - Figure IV.2.a.

ii) Mesure de la vitesse initiale de l'un des satellites ($^{29}Si-^{1}H$) après inversion simultanée des deux satellites - Figure IV.2.b.

L'impulsion initiale π retourne l'aimantation par rapport à son sens d'équilibre thermique. En général la mesure des vitesses initiales portera donc sur des états d'aimantation négative. Après l'impulsion π de mesure il faut attendre que l'aimantation ait repris sa valeur d'équilibre pour recommencer l'expérience avec une nouvelle valeur de t. Dans cette méthode (π, t, π) l'impulsion de mesure rétablit le sens positif de l'aimantation et son état est d'autant plus proche de l'état d'équilibre que t est plus court. Nous avons pu vérifier que l'observation continue et la méthode impulsionnelle pure donnaient bien les mêmes résultats (valeurs de W'_X et R_{dd}).

Le paramètre d'effet Overhauser homonucléaire, η_U, a été mesuré en comparant les intensités I^{SR} et I^{DR} observées respectivement en simple résonance et lorsqu'un satellite est saturé /9/. Compte tenu du bruit de fond, l'incertitude sur les mesures du PHNOE reste toujours importante, de l'ordre de 5 à 10 %. Figure IV.3.

Enfin, en échangeant le rôle des satellites au cours des expériences précédemment citées, nous avons vérifié que les phénomènes étaient parfaitement symétriques (PHNOE et THNOE). Ce résultat était prévisible puisque l'approximation AX est tout à fait valable.

IV.3.2. Résultats et discussion.

Nous discuterons les résultats obtenus dans les quatre exemples proposés. Leur interprétation permet de préciser quels sont les mécanismes dominants, EXT ou DD dans la relaxation des noyaux isotopiques couplés avec le proton. Lorsque les mécanismes EXT

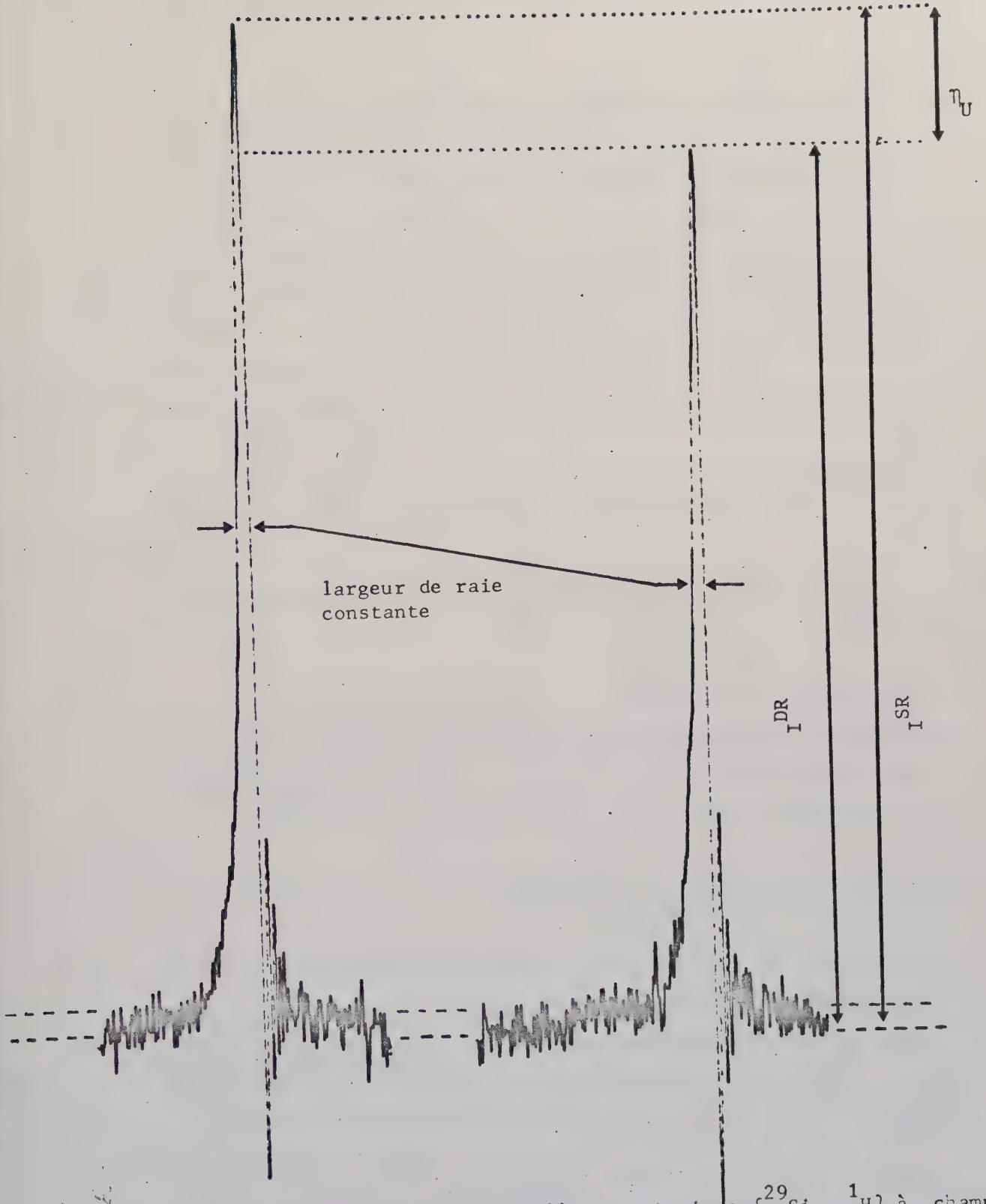


Figure IV.3. Variation d'intensité du satellite protonique $\{^{29}Si - ^{1}H\}$ à champ fort lors de la saturation du satellite à champ faible.
Température - 46°C

dominent il est possible de préciser leurs origines.

IV.3.2.1. Chloroforme.

Les expériences réalisées à 30°C conduisaient pour le pic central à $2W'_A = (14,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, et pour les satellites à une vitesse de relaxation $\lambda = -(33,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.

Par ailleurs on n'observe pas de THNOE ni de PHNOE. Ces résultats déjà publiés /2/ méritent d'être reconsidérés /19/.

Compte tenu de la valeur nulle des PHNOE et THNOE on peut considérer que les mécanismes EXT ne jouent pas de rôle notable (§ IV.1.2. et § IV.2.2.). Par suite la constante de temps λ peut être assignée à $\lambda = \lambda_3 = -2(W'_A + W'_X) - 0,6\ R_{dd}$. Malheureusement W'_X n'est pas connu ; cependant une estimation peut en être faite à partir de l'expression de η_U (Table IV.1), qui entraîne $W'_X = 0,095\ R_{dd}$ puisque $\eta_U = 0$. Finalement nous sommes conduits à :

$$W'_A = (7,0 \pm 0,1)\ 10^{-3}\ s^{-1}$$

(IV.36) $$R_{dd} = (25 \pm 2)\ 10^{-3}\ s^{-1}$$

$$W'_X \simeq 2\ 10^{-3}\ s^{-1}$$

Les résultats précédents peuvent être utilisés pour calculer le temps de relaxation du carbone 13, en pourcentage naturel dans le chloroforme, soit :

(IV.37) $$T_{1\ ^{13}C}^{-1} = 2\ W'_X + R_{dd}$$

ce qui donne $T_{1\ ^{13}C} = 34 \pm 2$s, résultat à rapprocher de celui de Farrar $(32,4 \pm 0,5)$ s obtenu directement sur des échantillons enrichis à 60 % /20/. Le bon accord entre ces deux résultats indique que la méthode que nous proposons est correcte et que les hypothèses effectives pour l'analyse sont valables. La connaissance du terme $R_{dd} = \gamma_H^2\ \gamma_C^2\ h^2\ \tau_\perp\ r^{-6}$ permet de déterminer la valeur du temps de corrélation $\tau_\perp$ de réorientation de la direction ^{13}C - ^1H, axe de la molécule toupie symétrique du chloroforme, autour de la direction qui lui est perpendiculaire : Table IV.5.

τ_1 (ps)	1,8	1,57	1,6	1,4
$D_1 \times 10^{-11}$ s^{-1}	0,96	1,06	1,04	1,17
Méthode utilisée	R.Q.N. (20°C) $CDCl_3$ (a)	R.M.N. ^1H (30°C) $CHCl_3$ (b)	R.M.N. ^{13}C (20°C) $^{13}CHCl_3$ (c)	Effet isotopique (30°C) (d)

Table IV.5. Paramètres moléculaires (temps de corrélation τ et constante de diffusion, $D = 1/6\ \tau$) concernant le chloroforme et déterminés par différentes méthodes.

(a) W.T. HUNTRESS Jr J. Phys. Chem. 73, 103, (1969)

(b) H.J. BENDER et M.D. ZEIDLER Ber. Buns. Phys. Chem. 75, 236, (1971)

(c) R.R. SHOUP et T.C. FARRAR J. Magn. Res. 7, 48, (1972)

(d) Ce travail. cf aussi Thèse 3e cycle (1970)

Evaluation des facteurs externes contribuant à la relaxation de ^{13}C.

Les contributions EXT dans la relaxation du carbone 13 peuvent être évaluées théoriquement et doivent permettre d'expliquer la faible valeur de W'_X.

- Effet de couplage scalaire (Carbone 13 - Chlore) /20/.

$$(IV.38)\quad W'_{CSC} = 4\pi^2 S(S+1)\ \frac{\tau_{1_{Cl}}}{1 + 4\pi^2(\nu_{^{13}C} - \nu_{Cl})^2\ \tau^2_{1_{Cl}}}\left(0{,}75\ J^2_{^{13}C-^{35}Cl} + 0{,}25\ J^2_{^{13}C-^{37}Cl}\right)$$

relation dans laquelle on a

$$\tau_{1\ ^{35}Cl} \simeq 33\ \mu s\ /21/,\quad J_{^{13}C-Cl} \simeq 25\ Hz\ /20/,\quad S = 3/2$$

ce qui conduit à une probabilité de transition :

$$W'_{CSC} \simeq 10^{-6}\ s^{-1}$$

- Interactions dipolaires intramoléculaires avec le chlore

(IV.39) $$W'_{YD} = 2\,\gamma^2_{^{13}C}\,\hbar^2\,S(S+1)\,r^{-6}_{^{13}C\text{-}Cl}\,(0{,}75\,\gamma^2_{^{35}Cl} + 0{,}25\,\gamma^2_{^{37}Cl})\tau_C$$

avec $\tau_C \simeq 10^{-12}$ s, $r_{^{13}C\text{-}Cl} = 1{,}8$ Å /22/

conduit à une probabilité de transition due aux interactions dipolaires avec le chlore : $W'_{YD} \simeq 10^{-4}\ s^{-1}$.

- Effet d'anisotropie d'écran /23/

(IV.40) $$W'_{AE} = \frac{1}{15}\,\gamma^2_{^{13}C}\,H_o^2\,(\Delta\sigma)^2\,\tau_C$$

avec

$$\Delta\sigma \simeq 7{,}5\ 10^{-6}\ (*) \qquad H_o = 2{,}3.10^4\ G$$

soit

$$W'_{AE} \simeq 2{,}5.10^{-4}\ s^{-1}$$

- Interaction dipolaire intermoléculaire

(IV.41) $$W'_{XD} = \frac{1}{8}\,\pi\,\gamma^2_{^{13}C}\,\hbar^2\,N(\gamma^2_H + 10(0{,}75\,\gamma^2_{^{35}Cl} + 0{,}25\,\gamma^2_{^{37}Cl})a^{-1}D_s^{-1}$$

$$N = 7{,}37.10^{21}\ \text{molécules/cm}^3 \qquad 2a = 5{,}47\ \text{Å} \quad /24/$$

$$D_s \simeq 2{,}5.10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s} \qquad /25/$$

soit

$$W'_{XD} \simeq 2{,}5.10^{-4}\ s^{-1}$$

Nous n'avons pu chiffrer l'interaction de spin-rotation. Toutefois Farrar /20/ a montré que sa contribution restait faible. On constate que la somme des termes évalués n'excède pas $10^{-3}\ s^{-1}$ ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur obtenue pour W'_X. Le terme R_{dd} est donc prépondérant et la relaxation du carbone 13 dans le chloroforme est due essentiellement à l'action dipolaire intramoléculaire du proton.

IV.3.3.2. Bromoforme.

A 30°C la vitesse de relaxation du pic central est

(*) Estimation faite à partir du déplacement chimique.

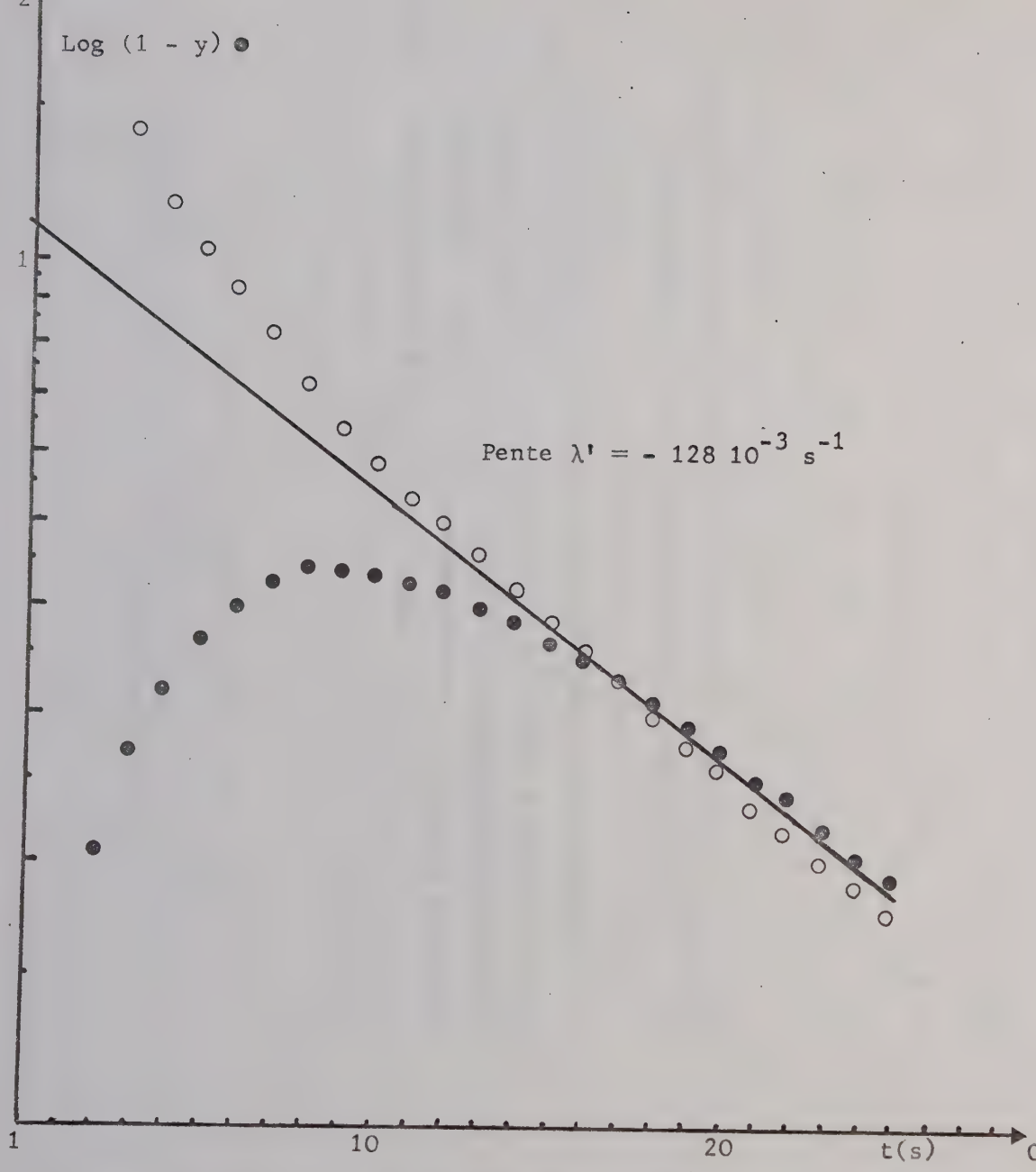
$(2W'_A)^{-1} = (54 \pm 1)\ 10^{-3}\ s^{-1}$, on observe alors un PHNOE $\eta_U = -0,58 \pm 0,03$ à 23 487 Gauss et $\eta_U = -0,64 \pm 0,04$ à 14093 Gauss en même temps qu'un fort THNOE dans l'évolution de la raie non inversée. L'analyse des courbes d'évolution libre (récupération après inversion, THNOE) sur papier semi-logarithmique montre qu'elles peuvent être assimilées respectivement à une somme (notée x) et une différence (notée y) de deux exponentielles. Figure IV.4.

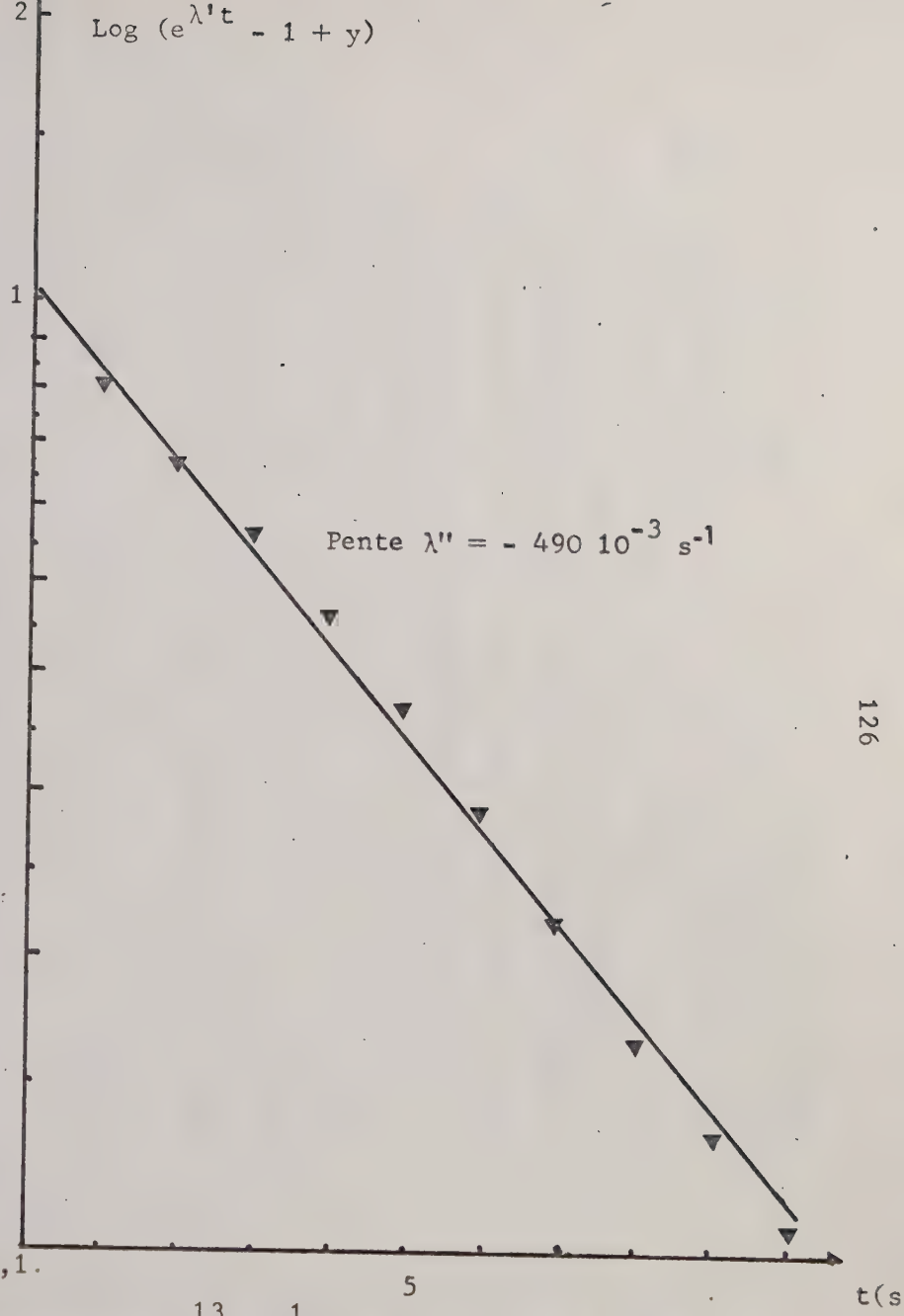
Les constantes λ' et λ'' obtenues sont indiquées dans la table IV.6.

Expérience	1x	1y	2x	2y	3x	3y	4x	4y
$-\lambda' \times 10^3$ (s^{-1})	120	120	122	122	123	123	118	118
$-\lambda'' \times 10^2$ (s^{-1})	42	45	38	45	-	50	56	45
Expérience	**5x**	**5y**	**6x**	**6y**	**7x**	**7y**	**8x**	**8y**
$-\lambda' \times 10^3$ (s^{-1})	124	128	128	126	137	133	128	128
$-\lambda'' \times 10^2$ (s^{-1})	-	46	49	49	48	45	46	48

Table IV.6. Résultats expérimentaux concernant l'analyse des évolutions des raies protoniques $\{^{13}C - ^1H\}$ dans $CHBr_3$.

Les valeurs que nous retiendrons pour les constantes de temps sont $\lambda' = -(125 \pm 3)\ 10^{-3}\ s^{-1}$ et $\lambda'' = -(465 \pm 25) 10^{-3}\ s^{-1}$ à 23487 Gauss. L'étude des THNOE (IV.2.3.d) montre que les constantes de temps λ' et λ'' peuvent représenter respectivement les constantes théoriques λ_1 et λ_3 lorsque W'_X est important devant W'_A et R_{dd}. En admettant cette correspondance nous obtenons les résultats suivants - Table IV.7).





- Figure IV.4. Exemple d'analyse des courbes d'évolution des raies protoniques $\{^{13}C - ^{1}H\}$ du bromoforme à 30 °C.
(x) récupération après inversion
(y) T.H.N.O.E.

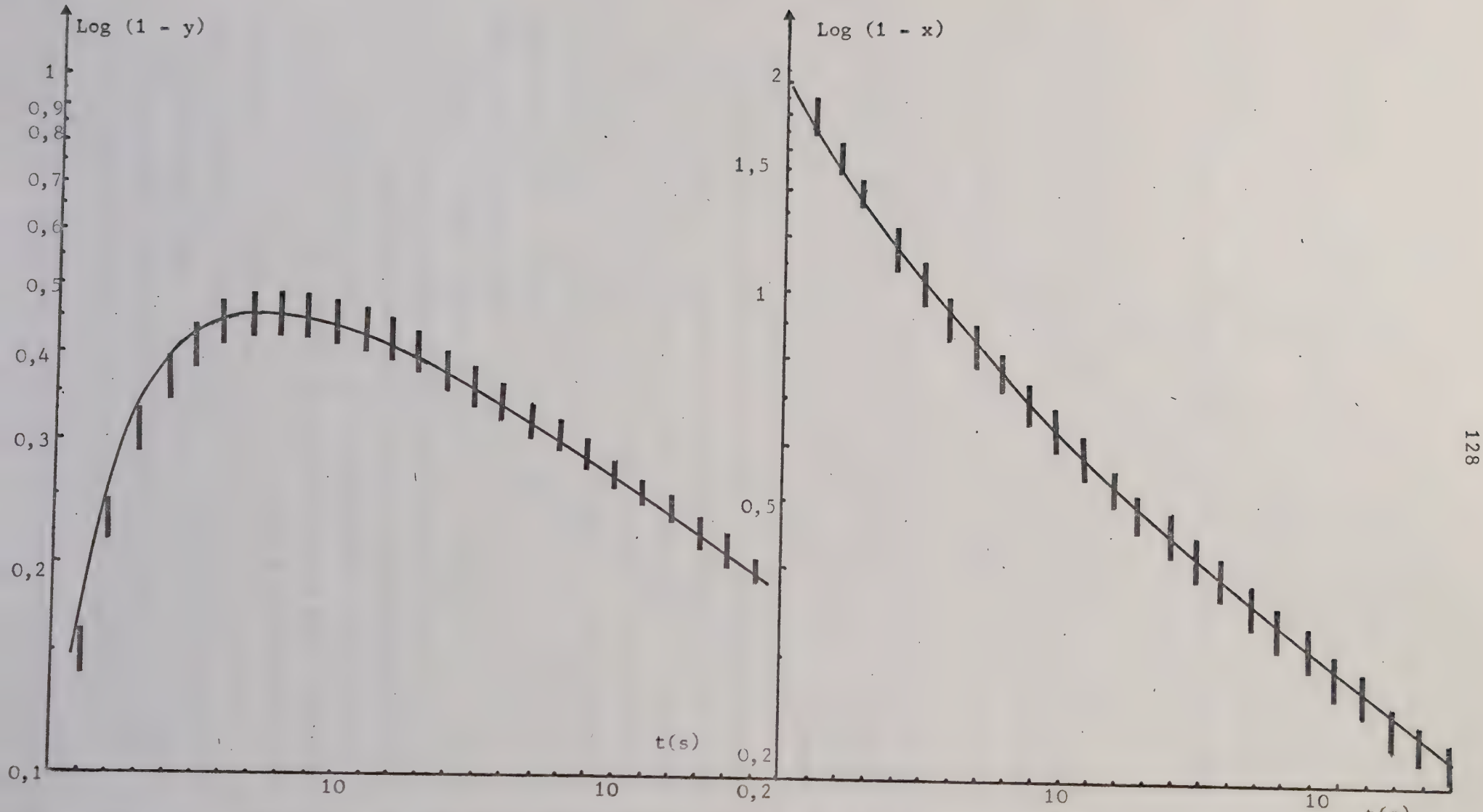
$W'_A = (27,0 \pm 0,5)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_1 = -(125 \pm 3)10^{-3}\ s^{-1}$	$C_1 = 0,9875$
$W'_X = (183 \pm 7)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_2 = -(445 \pm 50)10^{-3}\ s^{-1}$	$C_2 = 0,0125$
$R_{dd} = (75 \pm 3)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_3 = -(465 \pm 25)10^{-3}\ s^{-1}$	$C_3 = 1$
$\eta_{calc} = -0,57$ à 23487 Gauss		

Table IV.7. Paramètres de relaxation admis pour le système (^{13}C-^{1}H) du Bromoforme à 30 °C.

Dans cette table λ_2 est la valeur calculée en utilisant l'expression (IV.6) et les valeurs de W'_X et R_{dd} obtenues par l'assignation indiquée ($\lambda' \equiv \lambda_1$, $\lambda'' \equiv \lambda_3$). On vérifie que le coefficient théorique $C_2 = \dfrac{W'_A - W'_X + R'}{2R'}$ (relation IV.12) représentant le coefficient de $\exp(\lambda_2 t)$ est en effet très petit. De même le paramètre η_{calc} est en bon accord avec celui qui est mesuré dans les expériences à 23 487 Gauss. On peut enfin indiquer les résultats expérimentaux sur les courbes d'évolutions théoriques. Figure IV.5.

Ces résultats montrent que le carbone 13 dans le bromoforme se relaxe rapidement en raison de l'existence de deux mécanismes EXT et DD, le premier l'emportant nettement sur l'autre, ce qui explique les forts PHNOE et THNOE. En premier lieu on peut discuter de la valeur du terme R_{dd} qui est ici nettement plus élevé que dans le cas du bromoforme. Le calcul du temps de corrélation de réorientation de la liaison C-H conduit à $\tau_\perp = (3,10 \pm 0,15)10^{-12}$s. Cette valeur, deux fois plus grande que dans le cas du chloroforme, se justifie parce que le bromoforme est plus visqueux à 30°C, température peu éloignée de son point de fusion. Quelle est alors l'origine du mécanisme EXT ? Les études de Shoup /26/ et Farrar /20/ effectuées dans un champ de 14093 Gauss ont amené ces auteurs à conclure à une forte influence du couplage scalaire Brome 79 - Carbone 13 dans la relaxation de ce dernier isotope dont le temps de relaxation est de 1,65 s.

En opérant à 23 487 Gauss nous avons obtenu 2,4 s par transformation de Fourier. Cette expérience prouve l'influence du champ directeur sur la relaxation du carbone 13. Cette influence s'explique en considérant l'intervalle spectral des résonances ^{13}C et ^{79}Br qui vaut 55 kHz à 14 093 Gauss et 90 kHz à 23 487 Gauss.



- FigureIV.5 . Comparaison des courbes d'évolution théoriques [$C_1 = 1$, $\lambda_1 = -0{,}125\ s^{-1}$, $C_2 = 0$, $C_3 = 1$, $\lambda_3 = -0{,}465\ s^{-1}$] avec les points obtenus expérimentalement.
Bromoforme 30 °C.

La contribution scalaire d'un seul noyau de brome s'écrit :

$$(IV.42)\quad W'_{CS\ C} = 4\,\frac{\pi^2}{3}\,S(S+1)\,\frac{\tau_{1\ Br}}{1 + 4\pi^2(\nu_{13_C} - \nu_{Br})^2\,\tau_{1\ Br}}\,J^2_{13_{C\text{-}Br}}$$

elle est négligeable dans le cas d'un noyau de Brome 81, ($\nu_{81_{Br}} - \nu_{13_C} > 10^6$ Hz), mais ne l'est plus lorsqu'il s'agit du Brome 79.

(Le temps de relaxation de ces noyaux est de l'ordre de 10^{-6} seconde). De la même manière la comparaison des paramètres PHNOE montre que W'_X est plus important lorsque le champ directeur est plus faible. Nous pouvons admettre l'hypothèse de l'interaction scalaire ^{79}Br - ^{13}C à condition de vérifier que d'autres effets ne sont pas à mettre en cause. En procédant comme pour le chloroforme nous évaluons les autres contributions EXT à la relaxation du carbone 13. Pour cela nous prendrons :

$$\tau_c = 3.10^{-12}\ s\ ;\ r_{13_{C\text{-}Br}} = 1{,}93\ \mathring{A}\ /27/\quad \Delta\sigma = 7{,}5.10^{-6}\ ;$$

$N = 6{,}89.10^{21}$ molécules/cm^3 ; $2a = 5{,}90\ \mathring{A}$ /24/ ; D_S estimé à partir de la viscosité, 1,74 cp à 30°C, vaut environ $8.10^{-5} cm^2/s$. Il est inutile d'écrire à nouveau les formules théoriques analogues à (IV.39, 40, 41), nous obtenons une contribution totale de $2.10^{-3}\ s^{-1}$, ce qui est très faible devant la valeur mesurée pour W'_X.

Une complication due à la présence des deux isotopes ^{79}Br et ^{81}Br également abondants, intervient au niveau de l'interprétation de W'_X. Le milieu liquide présente les molécules isotopomères $CH^{81}Br_3$, $CH^{81}Br_2{}^{79}Br$, $CH^{81}Br^{79}Br_2$ et $CH^{79}Br_3$ avec des poids statistiques respectifs de 1/8, 3/8, 3/8 et 1/8. La contribution scalaire à la relaxation du carbone 13 est donc différente dans chaque cas, et en particulier nulle pour les molécules $CH^{81}Br_3$. La loi d'évolution des raies satellites est alors très complexe et doit en toute rigueur être représentée par une somme de douze exponentielles avec, par groupe de trois, les poids statistiques que nous venons d'indiquer.

En dépit de cette difficulté, nous pouvons approcher la détermination de paramètres moléculaires. Premièrement nous pouvons

prévoir le temps de relaxation du carbone 13 dans le bromoforme à 23 487 Gauss et à 14 092 Gauss. Soit en utilisant la relation (IV.37) et les résultats de la tables IV.7, nous obtenons à 23 487 Gauss, $T_{1\ ^{13}C} = 2,3 \pm 0,1$ s.

La connaissance du PHNOE à 14 092 Gauss ($\eta_U = -0,64$) permet de prévoir $W'_X \simeq 0,25\ s^{-1}$ pour cette valeur de champ directeur, ce qui conduit à $T_{1\ ^{13}C} = 1,75$ s. Ces résultats sont donc parfaitement compatibles avec les valeurs observées directement. La relaxation du carbone 13 est alors essentiellement créée par le couplage scalaire et nous pouvons écrire :

$$(IV.43) \qquad \frac{(W'_X)_{23487}}{(W'_X)_{14092}} = \frac{1 + 4\pi^2(55.10^3)^2\ \tau^2_{1\ ^{79}Br}}{1 + 4\pi^2(90.10^3)^2\ \tau^2_{1\ ^{79}Br}} = \frac{183}{250}$$

ce qui conduit à un temps de relaxation $\tau_{1\ ^{79}Br} = 1,5.10^{-6}$ s à 30°C. Or cette valeur n'a pu être déterminée directement en bande large, cela s'explique car elle est très faible et conduit à un élargiseement considérable des raies. Nous devons aussi remarquer qu'elle est comparable à celle que Strange et Morgan ont obtenue pour le même noyau dans PBr_3 et où il a fallu procéder à une méthode indirecte pour la même raison /28/.

Une dernière analyse permet enfin de fixer un ordre de grandeur à la constante de couplage Brome 79 - Carbone 13. En effet, considérons l'aimantation des noyaux ^{13}C - en présence de découplage hétéronucléaire du proton par exemple.

Son évolution peut s'écrire :

$$(IV.44) \qquad M_O - M_z = e^{-R_{dd}t}\left\{\frac{1}{8} + \frac{3}{8}e^{-bt} + \frac{3}{8}e^{-2bt} + \frac{1}{8}e^{-3bt}\right\}$$

où

$$(IV.45) \qquad b = \frac{8\pi^2}{3} S(S+1)\ J^2_{^{79}Br-^{13}C}\ \frac{\tau_{1\ ^{79}Br}}{1 + 4\pi^2(\nu_{^{13}C} - \nu_{^{79}Br})^2\ \tau^2_{1\ ^{79}Br}}$$

si l'on suppose que seul le brome 79 a un effet sur la relaxation du carbone 13 et quel seul ce mécanisme intervient avec le mécanisme DD. La valeur de R_{dd} étant connue on peut calculer celle du

terme b en considérant que le temps au bout duquel la quantité (IV.44) a diminué d'un facteur e (e = 2,71828), est le temps de relaxation du carbone 14. Nous obtenons b = 0,14 s^{-1} à 23 487 Gauss et b = 0,19 s^{-1} à 14 093 Gauss. Le rapport de ces deux quantités est très voisin de la valeur numérique (IV.43), ceci confirme la valeur du temps de relaxation du brome 79. Par suite, la constante de couplage recherchée est $J_{^{13}C-^{79}Br} = 41Hz$.

Cette valeur permet aussi de déterminer la constante de couplage entre le carbone 13 et l'isotope 81 du brome à l'aide de la relation /28/ :

$$\text{(IV.46 a)} \qquad \frac{J_{^{81}Br}}{J_{^{79}Br}} = \frac{\gamma_{^{81}Br}}{\gamma_{^{79}Br}} = 1,08$$

soit une valeur peu différente : $J_{^{13}C-^{31}Br} = 45$ Hz.

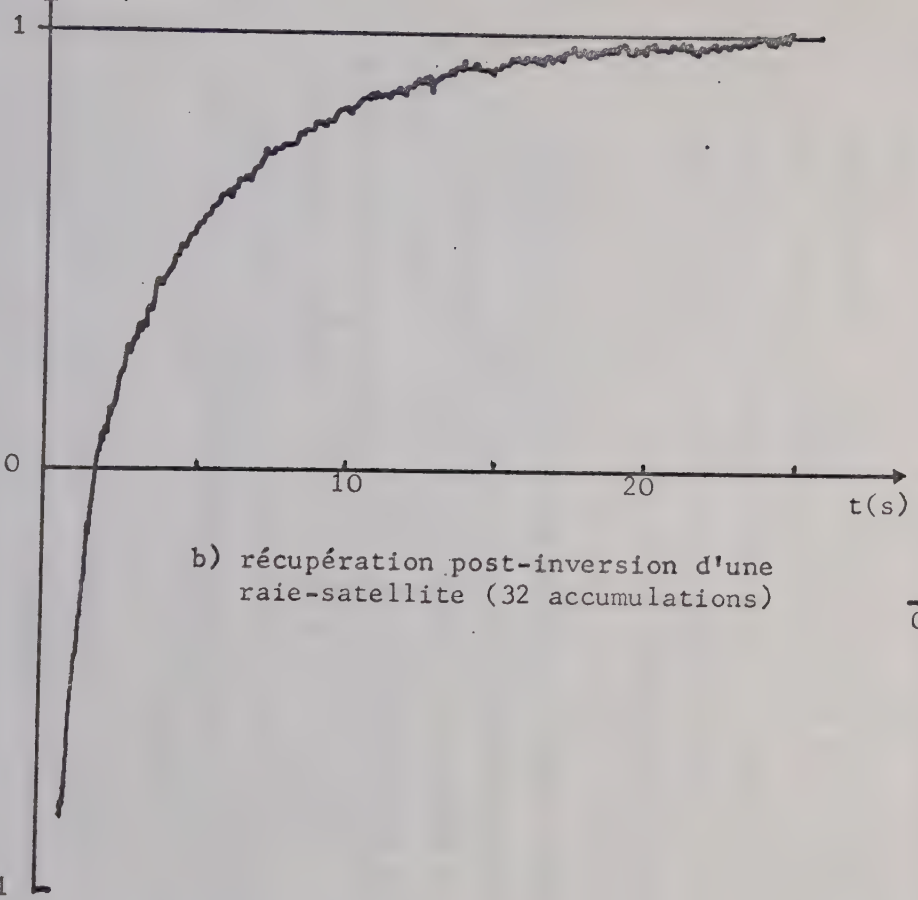
De même le rapport théorique /28/ qui existe entre les temps de relaxation et les moments quadrupolaires Q

$$\text{(IV.46 b)} \qquad \frac{\tau_{1\ ^{81}Br}}{\tau_{1\ ^{79}Br}} = \left(\frac{Q_{79}}{Q_{81}}\right)^2 = 1,4 \qquad /29/$$

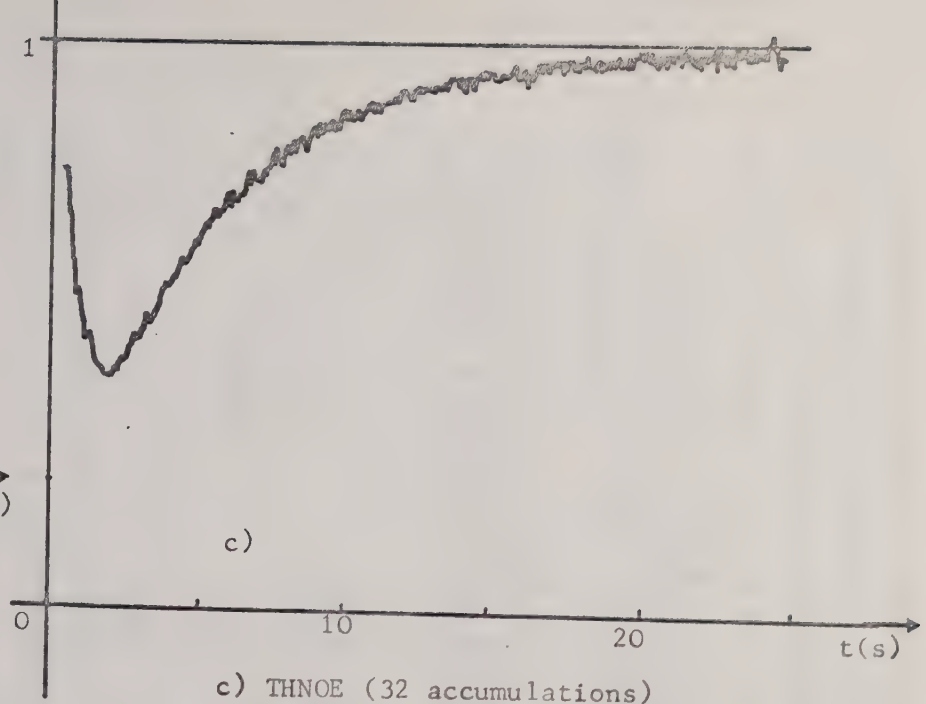
conduit à $\tau_{1\ ^{81}Br} = 2,1.10^{-6}$ s.

IV.3.2.3. <u>Phényl-Sélénol</u> (C_6H_5SeH)

L'analyse des évolutions des raies satellites du proton sélénolique dues au couplage avec ^{77}Se montre qu'elles peuvent être représentées par des sommes et différences de deux exponentielles. Figure IV.6 et IV.7. Les constantes de temps sont $\lambda' = -(116 \pm 3)10^{-3} s^{-1}$ et $\lambda'' = -(76 \pm 3)\ 10^{-2}\ s^{-1}$. Nous avons aussi mesuré $\eta_U = 0,75 \pm 0,03$ à 23 487 Gauss et $\eta_U = -0,68 \pm 0,03$ à 14 093 Gauss. Enfin, le temps de relaxation du proton sélénolique est de $(14,0 \pm 0,3)$ s à 30°C. Comme dans le cas du bromoforme nous avons assigné λ' à λ_1, λ'' à λ_3 ce qui conduit aux résultats suivants :

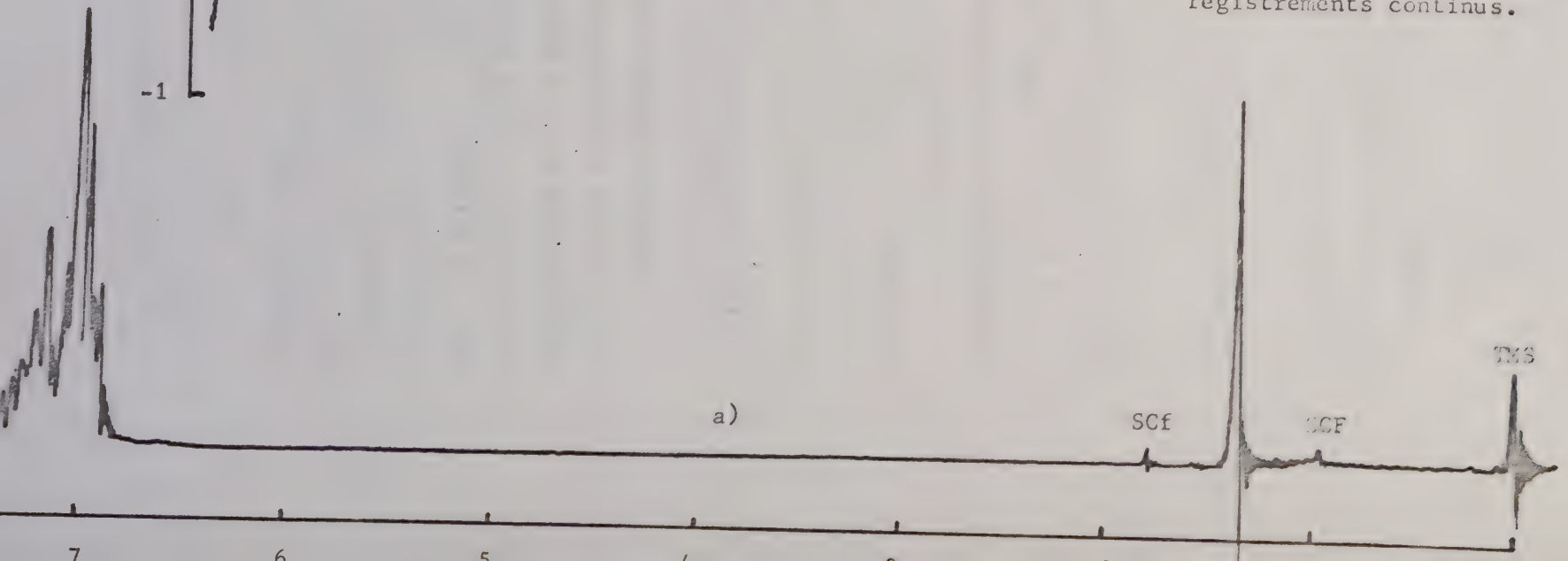


b) récupération post-inversion d'une raie-satellite (32 accumulations)



c)

c) THNOE (32 accumulations)
La partie initiale, inutilisable, a été supprimée sur la reproduction de ces enregistrements continus.



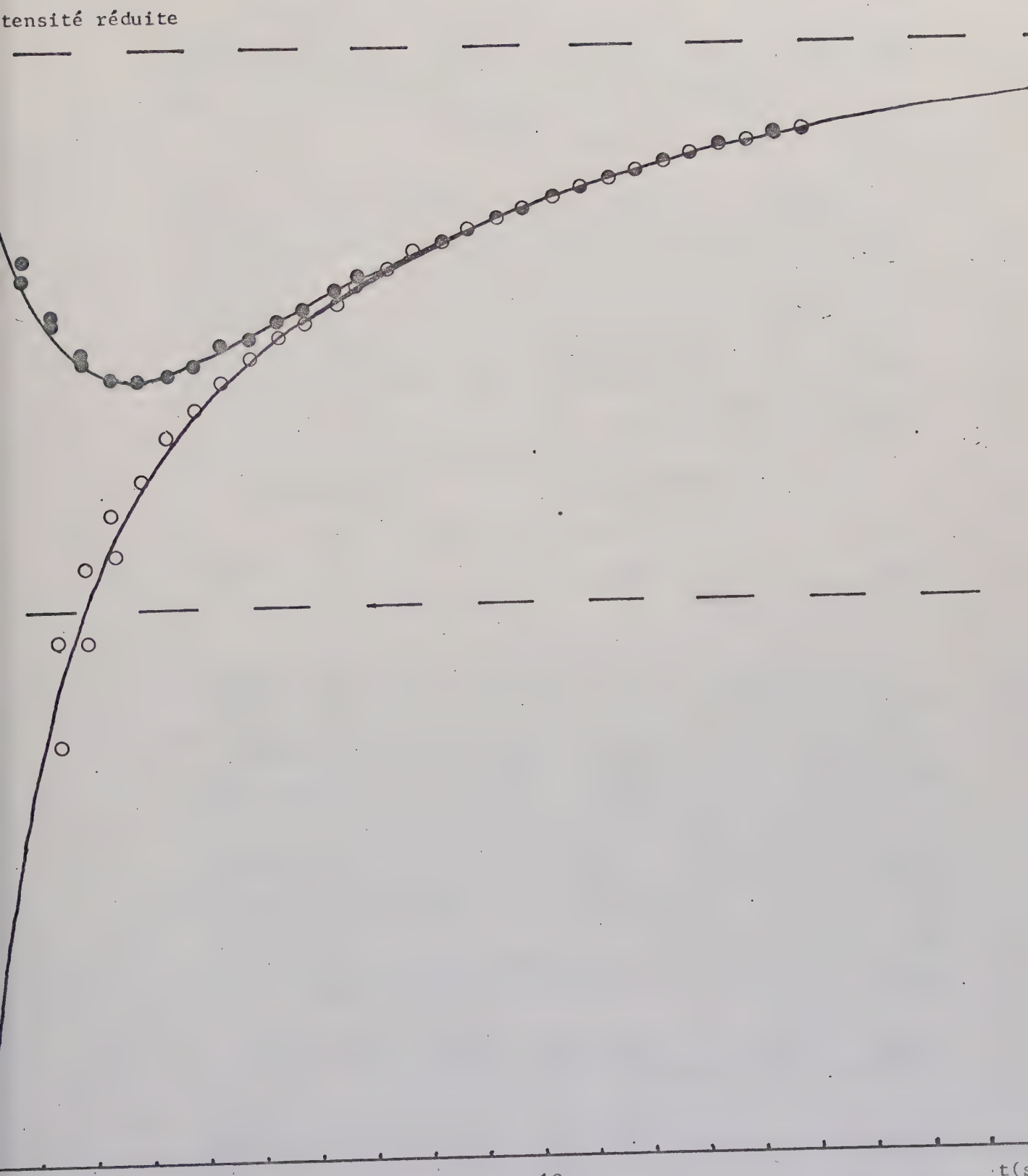


Figure IV.7. Récupération post inversion et THNOE des raies protoniques (^{77}Se - ^{1}H) du phenyl selenol à 30 °C.
Courbes théoriques tracées pour
$W'_A = 36\ 10^{-3}\ s^{-1}$, $W'_X = 320\ 10^{-3}\ s^{-1}$ et $R_{dd} = 45\ 10^{-3}\ s^{-1}$

$W'_A = (36 \pm 1)\ 10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_1 = -(116 \pm 3)\ 10^{-3} s^{-1}$	$C_1 = 0,9985$
$W'_X = (32 \pm 2)\ 10^{-2}\ s^{-1}$	$\lambda_2 = -(\ 69 \pm 5)\ 10^{-2} s^{-1}$	$C_2 = 0,0015$
$R_{dd} = (45 \pm 3) 10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_3 = -(\ 76 \pm 5)\ 10^{-2} s^{-1}$	$C_3 = 1$

Table IV.8. Paramètres de relaxation admis dans l'étude de l'effet isotopique (^{77}Se-^{1}H) du phényl-sélénol à 30°C (8 expériences). $\eta_{calculé} = - 0,73$

L'assignation effective sur les paramètres λ_1 et λ_2 s'avère correcte puisque nous trouvons $C_2 \ll C_1 \simeq C_3$ et aussi parce que la forte valeur négative du PHNOE s'interprète bien. On remarque que le mécanisme EXT est fortement dominant. La situation correspond assez bien à celle qui est décrite en IV.2.3.a) ; d'ailleurs, connaissant λ_1 et λ_3 nous pouvons calculer la date de passage par le minimum du THNOE.

	Valeur calculée	Valeur observée
t_m	3 s	3 s
$i(t_m)$	0,40	0,41

La connaissance du terme R_{dd} permet de déterminer le temps de corrélation de la réorientation de la direction Se-H. Soit $\tau = (2,7 \pm_o 0,2)\ 10^{-12}$ s en prenant pour valeur de la distance Se-H 1,47 Å, valeur observée sur H_2Se. Les propriétés physiques de ce produit sont encore assez mal connues /30//31/.
Quelle est l'origine de la forte valeur de W'_X ? On doit tenir compte en premier lieu des interactions dipolaires créées par les protons abondants dans ce liquide. L'estimation de la contribution intramoléculaire s'effectue aisément en calculant au préalable les distances internucléaires (Relation III.82a)

$$W'_{DY} = \frac{1}{2} \gamma_{Se}^2 \gamma_H^2 \hbar^2 (2r_o^{-6} + 2r_m^{-6} + r_p^{-6}) \tau_c \qquad \text{(IV.47)}$$

où r_o, r_m, et r_p sont les distances du noyau de sélénium avec les protons placés en position ortho, méta et para respectivement.

Prenant $r_o = 2,7$ Å, $r_m = 5$ Å, $r_p = 5,4$ Å et $\tau_c \equiv \tau_{(Se-H)}$ nous obtenons une contribution égale à $1,5.10^{-4}$ s^{-1} ce qui est extrêmement faible.

L'absence de renseignements sur la viscosité du produit nous empêche d'estimer la contribution intermoléculaire, mais comme l'indique l'estimation faite dans les autres cas, cette interaction n'est pas, en général, primordiale. Nous avons pensé que la forte valeur du paramètre W'_X pouvait être causée par l'interaction d'anisotropie d'écran au niveau du noyau ^{77}Se parce que les valeurs des déplacements chimiques de ce noyau sont importantes /32/, la valeur du PHNOE est plus faible à 14 092 Gauss et semble renforcer cette hypothèse. En effet la valeur de R_{dd} étant inchangée, W'_X est donc plus petit. La valeur $\eta_U = 0,68$ correspond à $0,24$ s^{-1} pour W'_X dans un champ de 14 092 Gauss où l'on a aussi opéré à 30°C. Si nous écrivons que la contribution de l'interaction d'anisotropie d'écran (W'_{AE}) est proportionnelle au carré du champ directeur, nous obtenons :

$$\text{(IV.48)} \qquad \left| \begin{array}{l} (W'_X)_{23487} - (W'_X)_{14092} = 0,08\ s^{-1} \\ \\ (W'_{AE})_{23487} = 0,125\ s^{-1}, \quad (W'_{AE})_{14092} = 0,045\ s^{-1} \end{array} \right.$$

Pour chaque valeur du champ directeur la quantité W'_{AE} ne représente pas le mécanisme essentiel de nature EXT de la relaxation de ^{77}Se. Une interprétation complète reste alors en suspens. Elle nécessite notamment la connaissance des axes principaux d'anisotropie du Sélénium dans la molécule considérée. On peut, de plus, envisager l'existence de liaisons hydrogène au niveau des doublets libres du sélénium, ce qui pourrait expliquer plus ou moins partiellement la valeur de W'_X.

IV.3.2.4. Trichlorosilane - $Si\,H\,Cl_3$.

Ce produit fera l'objet d'une étude particulière du chapitre V. Nous devons indiquer ici de quelle manière nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de spin-rotation au niveau du silicium 29, par l'étude de la relaxation des raies protoniques $\{^{29}Si-^{1}H\}$. En opérant à la température ordinaire de la sonde

-30°C - nous avons obtenu pour temps de relaxation du pic central (120 ± 2)s, ce qui conduit à $W'_A = (420 \pm 8).10^{-5}\ s^{-1}$. D'autre part le PHNOE observé uniquement à 23 487 Gauss est assez important et négatif - phénomène indiquant la présence d'interactions de type EXT. $\eta_U = -0,55 \pm 0,02$. Compte tenu de la lenteur des processus de relaxation à 30°C, les expériences d'enregistrement d'évolutions continues (récupération post inversion ou THNOE) et les expériences par impulsions (π, t, π) sont très longues. L'accumulation automatique s'est donc avérée utile.

i) analyse graphique des courbes d'évolutions continues.
(Figure IV.8)

Cette analyse montre que l'on peut séparer deux constantes de temps dont l'extraction est facilitée par l'existence d'un THNOE assez important (Voir aussi Figure II-5 a) du chapitre II). Ces deux constantes de temps sont d'ailleurs assignées à λ_1 et λ_3 et les résultats figurent sur la table IV.9.

$W'_A = (4,2 \pm 0,1)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_1 = (128 \pm 5)10^{-4}\ s^{-1}$	$C_1 = 0,98$
$W'_X = (17 \pm 1)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_2 = (40 \pm 4)10^{-3}\ s^{-1}$	$C_2 = 0,02$
$R_{dd} = (5,0 \pm 0,5)10^{-3}\ s^{-1}$	$\lambda_3 = (46 \pm 2)10^{-3}\ s^{-1}$	$C_3 = 1$
$\eta_{calc} = -0,54$		

Table IV.9. Paramètres de relaxation admis dans l'étude de l'effet isotopique $\{^{29}Si-^{1}H\}$ du trichlorosilane. Etude des enregistrements continus. (16 expériences).

La bonne correspondance entre les vlaeurs d'effet Overhauser calculé et mesuré (PHNOE), la faible valeur du coefficient théorique C_2 montrent que l'assignation est correcte. La valeur de λ_2 est déterminée une fois W'_A, W'_X et R_{dd} connus.

ii) utilisation de la méthode des vitesses initiales - expériences par impulsions (π, t, π)

En procédant par impulsions (π, t, π) sur un intervalle de temps initial t_o de 20 secondes à 30°C nous retrouvons les

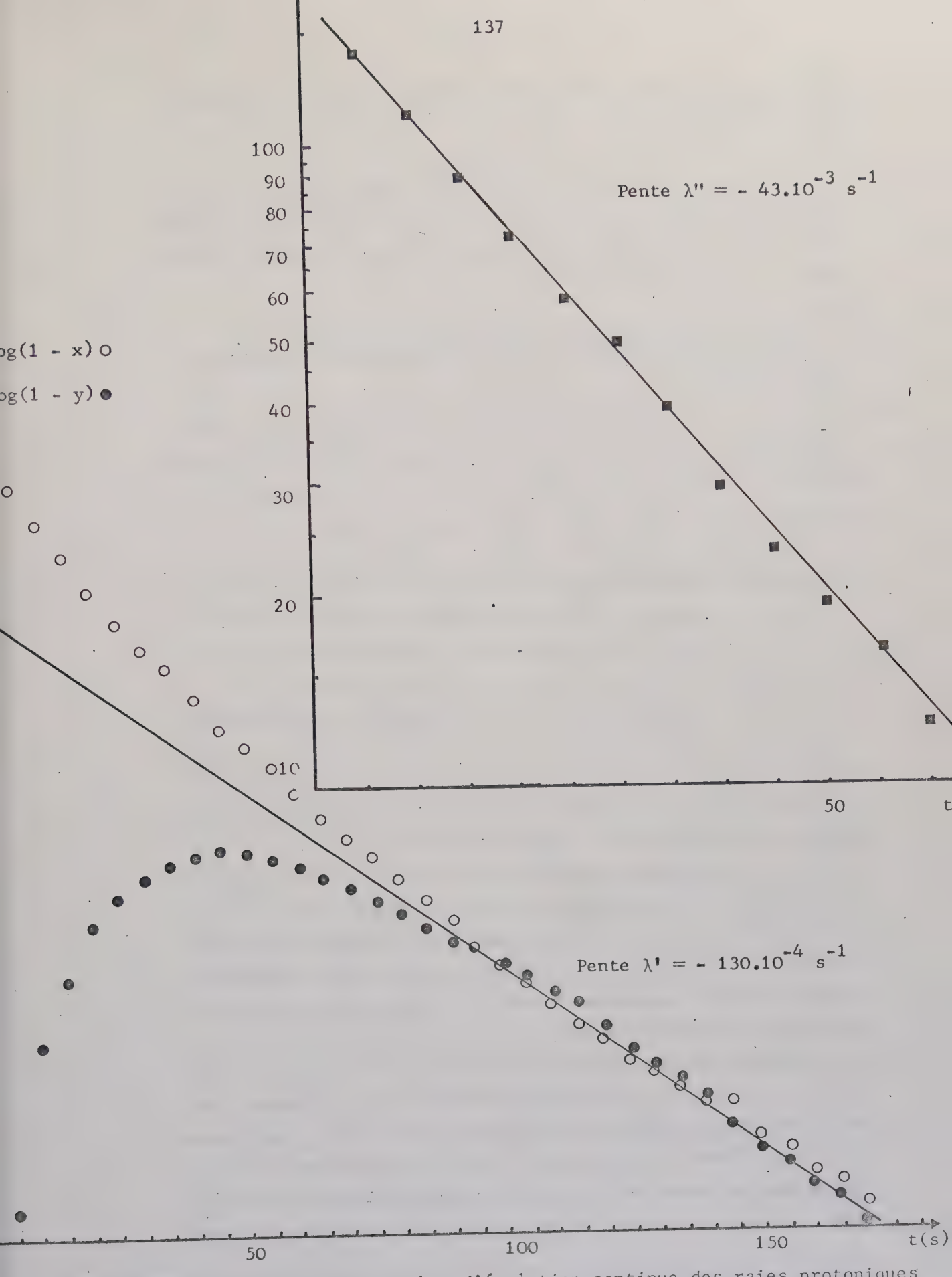


Figure IV.8. Exemple d'analyse des courbes d'évolution continue des raies protoniques $\{^{29}Si - ^{1}H\}$ du trichlorosilane à 30°C

(x) récupération après inversion

(y) T.H.N.O.E.

résultats que donne l'analyse des accumulations continues, avec un accord satisfaisant.

Une série de mesures a déjà été indiquée sur la figure IV.2. On remarque que la vitesse initiale v_1 qui succède au retournement d'une seule raie - Figure IV - 2a) - est supérieure à v_2 (retournement simultané des deux raies) - Figure IV - 2b).

Les résultats quantitatifs de la table IV.10 confirment cette observation.

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	Valeur admise
$-v_1 \times 10^3 (s^{-1})$	28	26	26	29	26	26	26	27	$26,8 \pm 0,4$ (*)
$-v_2 \times 10^3 (s^{-1})$	12	15	16	13	12	13	10	12	13 ± 1

Table IV.10. Vitesses initiales des deux raies satellites protoniques $\{^{29}Si\text{-}^{1}H\}$ du trichlorosilane à 30°C
v_1 vitesse initiale de récupération après inversion unique
v_2 vitesse initiale de récupération après inversion double.

Utilisant les relations (IV.29) et (IV.32) nous aboutissons à $W'_X = (15 \pm 1)10^{-3}\ s^{-1}$ $\quad R_{dd} = (4,5 \pm 1)10^{-3}\ s^{-1}$
On doit remarquer que l'incertitude sur la mesure de v_2 est plus importante que celle qui porte sur v_1. Cela provient du fait que la récupération après inversion simultanée des deux transitions satellites est plus lente que la récupération après inversion simple. Dans ces conditions les états d'aimantation correspondant aux dates d'échantillonnages sont assez peu différents, ces différences sont alors plus sujettes aux fluctuations accidentelles du niveau du signal de référence. Pour y remédier on peut prolonger l'intervalle de temps t_o sur lequel v_2 est mesuré.

Ce problème ne se pose plus lorsque l'on étudie l'effet isotopique aux températures inférieures à l'ambiante. En effet, nous obtenons une diminution du terme W'_X et une augmentation du

(*) Ecart quadratique moyen.

terme R_{dd} lorsque la température décroît. Le paramètre W'_A diminue aussi et les deux vitesses v_1 et v_2 deviennent de plus en plus voisines. Il n'est plus possible de les séparer au-dessous de -65°C. A partir de ce moment et jusqu'au voisinage du point de fusion de Si H Cl_3 (-126°C) l'analyse ne peut faire apparaître qu'une seule constante de temps (Figure IV.9).

A ce sujet nous pouvons aussi faire une remarque importante. A mesure que la température décroît, le paramètre η_U diminue en valeur absolue, de même le THNOE devient de moins en moins important et ne se manifeste plus au-dessous de -65°C. A partir de ce moment on peut dire que la constante de temps qui caractérise l'évolution des raies, et que l'analyse montre unique, est $\lambda_3 = -(2W'_A + 2W'_X) - 0,6\ R_{dd}$. Mais on peut aussi dire qu'elle se confond avec les vitesses initiales $-(2W'_A + W'_X + 0,8\ R_{dd})$ ou $-(2W'_A + R_{dd})$. L'égalité de ces trois termes est alors parfaitement compatible avec la relation $W'_X = 0,2\ R_{dd}$. Or, si le terme η_U est pris rigoureusement égal à zéro nous obtenons $W'_X = 0,095 R_{dd}$. Il y aura donc une incertitude importante dans l'estimation des deux termes W'_X et R_{dd} pour les très basses températures, et il en a été tenu compte dans les résultats de la table IV.12 pour - 80°C, -100°C et -120°C. Nous pouvons aussi souligner qu'il est vraiment difficile de rendre compte d'une valeur nulle de η_U en raison du bruit de fond qui accompagne l'enregistrement des raies. La mesure de ses faibles valeurs est très imprécise.

La reconnaissance du mécanisme de relaxation essentiel du noyau de silicium 29 a été effectuée en mesurant le PHNOE aux différentes températures. Les valeurs apparaissent sur la table IV.11. Nous pouvons distinguer schématiquement trois régions.

i) Pour les températures inférieures à -50°C les interactions dipôle-dipôle intramoléculaires ^{29}Si-^{1}H - interactions DD - sont plus fortes que les interactions EXT.

ii) De -50°C à 10°C, les interactions DD deviennent de moins en moins importantes.

iii) Au-dessus de 10°C les interactions EXT créent essentiellement la relaxation du Silicium 29

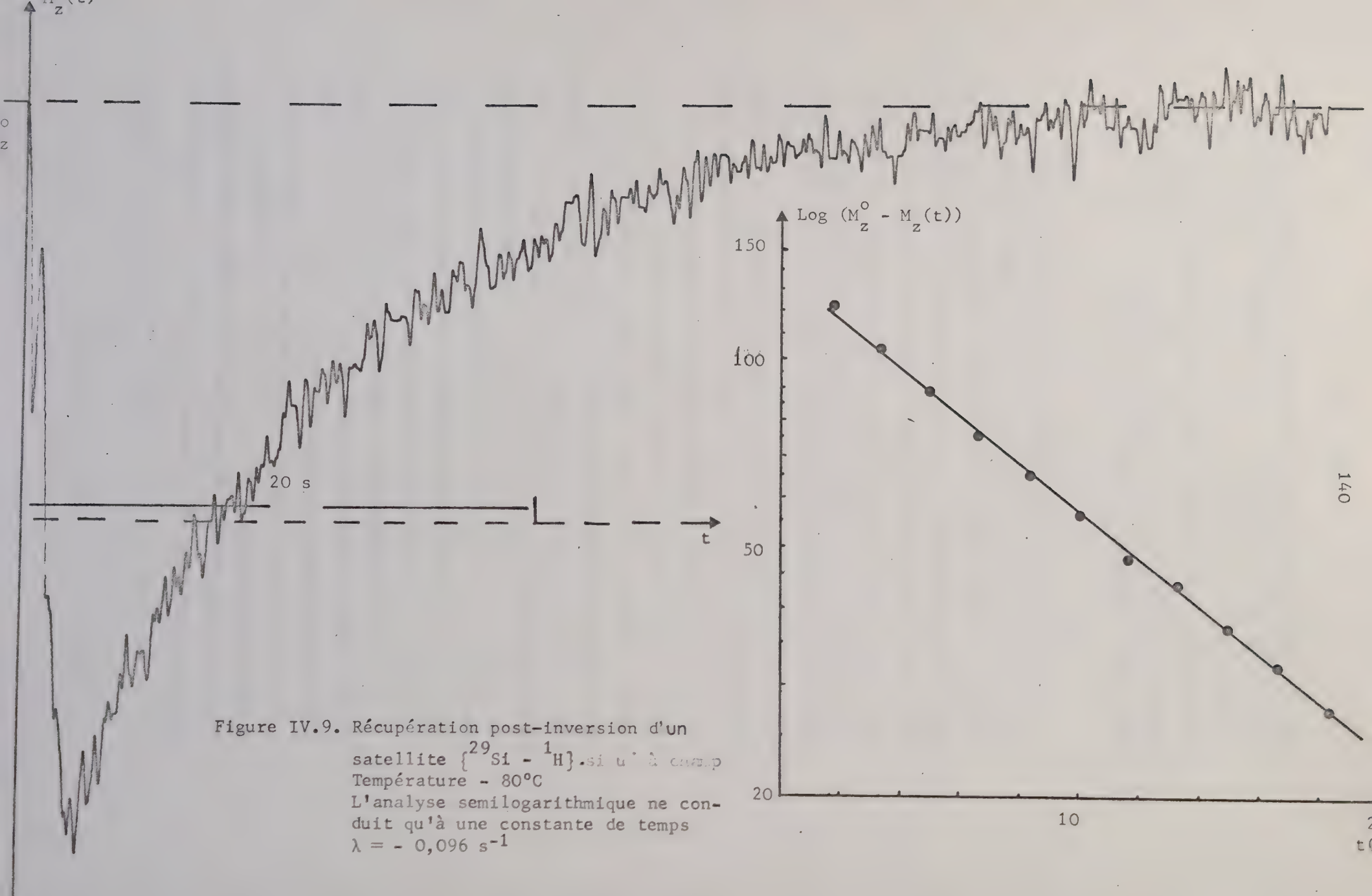


Figure IV.9. Récupération post-inversion d'un satellite $\{^{29}Si - ^{1}H\}$. Température - 80°C
L'analyse semilogarithmique ne conduit qu'à une constante de temps
$\lambda = - 0,096\ s^{-1}$

Température (°C)	70	60	52	30	20	10
η_U	-0,60±0,05	-0,60±0,05	-0,58±0,04	-0,55±0,02	-0,50±0,05	-0,40±0,05
Température (°C)	0	-10	-20	-30	-35	-40
η_U	-0,30±0,05	-0,30±0,05	-0,20±0,05	-0,20±0,05	-0,18±0,05	-0,15±0,05
Température (°C)	-46	-50	-60	-80	-100	-120
η_U	-0,15±0,05	≃ -0,1	≃ -0,05	0	0	0

Table IV.11. Variations avec la température de l'effet Overhauser homonucléaire permanent (PHNOE), obtenu pour la raie protonique $\{^{29}Si-^{1}H\}$ du trichlorosilane lorsque la seconde raie est saturée. (16 mesures en moyenne).

Cette investigation montre que le terme W'_X devient de plus en plus élevé lorsque la température s'élève, c'est ce qui nous a amené à conclure à l'existence de l'interaction de spin-rotation au niveau du Silicium 29, phénomène déjà observé dans le tétraméthyl-silane./33/.

Enfin nous avons rassemblé sur la table IV.12 les résultats des séries d'expériences concluantes réalisées entre -120°C et +70°C. L'interprétation et l'utilisation de ces résultats feront l'objet du chapitre V.

Température (°C)	W'_A (x 10^3 s^{-1})	W'_X (x10^3 s^{-1})	R_{dd} (x10^3 s^{-1})	η_{cal} (Table IV.1)
* 70	5,1 ± 0,1	39 ± 2	≃ 3	- 0,72
o 60	4,6 ± 0,1	38 ± 2	4 ± 1	- 0,74
o * 52	4,3 ± 0,1	20 ± 2	3,5 ± 0,6	- 0,61
o * 30	4,2 ± 0,1	16 ± 1	4,5 ± 0,5	- 0,54
o 20	4,5 ± 0,1	14 ± 2	5,5 ± 1	- 0,48
o 10	5,3 ± 0,2	14 ± 2	6 ± 1	- 0,39
o 0	5,9 ± 0,2	12 ± 2	7 ± 1	- 0,37
o * -10	5,9 ± 0,2	9 ± 1	9 ± 1	- 0,27
o -20	7,7 ± 0,3	9 ± 1	9 ± 1	- 0,24
* -35	9,1 ± 0,2	10 ± 2	11 ± 1	- 0,23
o * -40	10,5 ± 0,5	9 ± 2	11 ± 1	- 0,19
* -46	12,5 ± 0,3	8 ± 2	10 ± 1	- 0,16
* -63	17,5 ± 1	8 ± 1	16 ± 1	- 0,10
o -80	28 ± 0,3	$4 < W' < 7$	$33 < R_{dd} < 42$	
o -100	48 ± 1	$10 < W' < 17$	$87 < R_{dd} < 110$	
o -120	79 ± 5	$14 < W' < 33$	$123 < R_{dd} < 152$	

Table IV.12. Résultats obtenus dans la détermination des paramètres de relaxation du système $\{^{29}Si\text{-}^{1}H\}$ du trichlorosilane. A chaque point de température maintenue fixe à ± 2°C près, quatre expériences au moins ont été retenues.

* Résultats obtenus par la méthode des vitesses initiales

o Résultats obtenus par l'analyse des évolutions continues.

On constate que les incertitudes sur les valeurs admises pour W'_X et R_{dd} sont relativement importantes. La raison s'explique simplement. On a mesuré les vitesses de relaxation λ_1 et λ_3 dans la méthode des enregistrements continus, ou bien les vitesses v_1 et v_2 dans la méthode des vitesses initiales. Les résultats de ces mesures sont obtenus avec des écarts quadratiques moyens de l'ordre de 5 %. De même la mesure des temps de relaxation du pic central (mesure de W'_A) s'effectue avec une incertitude de quelques pour cent. La détermination des deux paramètres W'_X et R_{dd} devient

alors assez imprécise puisqu'il faut manipuler chaque fois trois résultats. Pour améliorer la précision la seule solution est évidemment de répéter les mesures. A ce moment, on est limité par le coût des expériences ainsi que par leurs durées assez exorbitantes. La mesure précise des vitesses de relaxation nucléaire est de façon générale limitée par cette difficulté.

IV.4. Conclusion.

Les informations obtenues par l'analyse de l'effet isotopique en relaxation magnétique nucléaire se sont avérées exactes dans le cas du carbone 13 où les mesures directes sont courantes. Faute d'étude systématique du Sélénium 77 et du Silicium 29 (malgré le développement récent de la spectroscopie RMN de ce dernier /33/). Les résultats concernant ces éléments n'ont pû être vérifiés directement.

Les exemples ont été choisis de manière à faire apparaître la distinction entre mécanismes DD et EXT. Dans le cas du trichlorosilane les résultats obtenus seront à la base d'une étude de la réorientation moléculaire en milieu liquide.

De plus ce phénomène isotopique a pu trouver un prolongement /13/ que nous décrirons sommairement : si nous appliquons à l'un des satellites un champ saturant, son intensité devient extrêmement faible. Saturons alors la seconde raie satellite, l'intensité de la première raie diminue encore. Nous sommes en présence d'un effet Overhauser sur une raie saturée. L'interprétation qualitative est simple. Si nous saturons les raies A d'un système AX le nombre de noyaux dans l'état d'énergie magnétique supérieur augmente par absorption et le milieu devient transparent pour les radiations appliquées. L'effet observé avec le chloroforme permet aussi de mesurer indirectement le temps de relaxation du carbone 13 /13/. L'inconvénient de cette technique est que les expériences sont extrêmement longues et leur qualité est limitée par les instabilités accidentelles du spectromètre. Il faut en effet accumuler de très faibles variations d'intensité de raies déjà extrêmement peu intenses. Dans le cas du chloroforme ces variations consistent en une diminution exponentielle au cours du temps de l'intensité de la raie saturée. Les expériences portant sur le

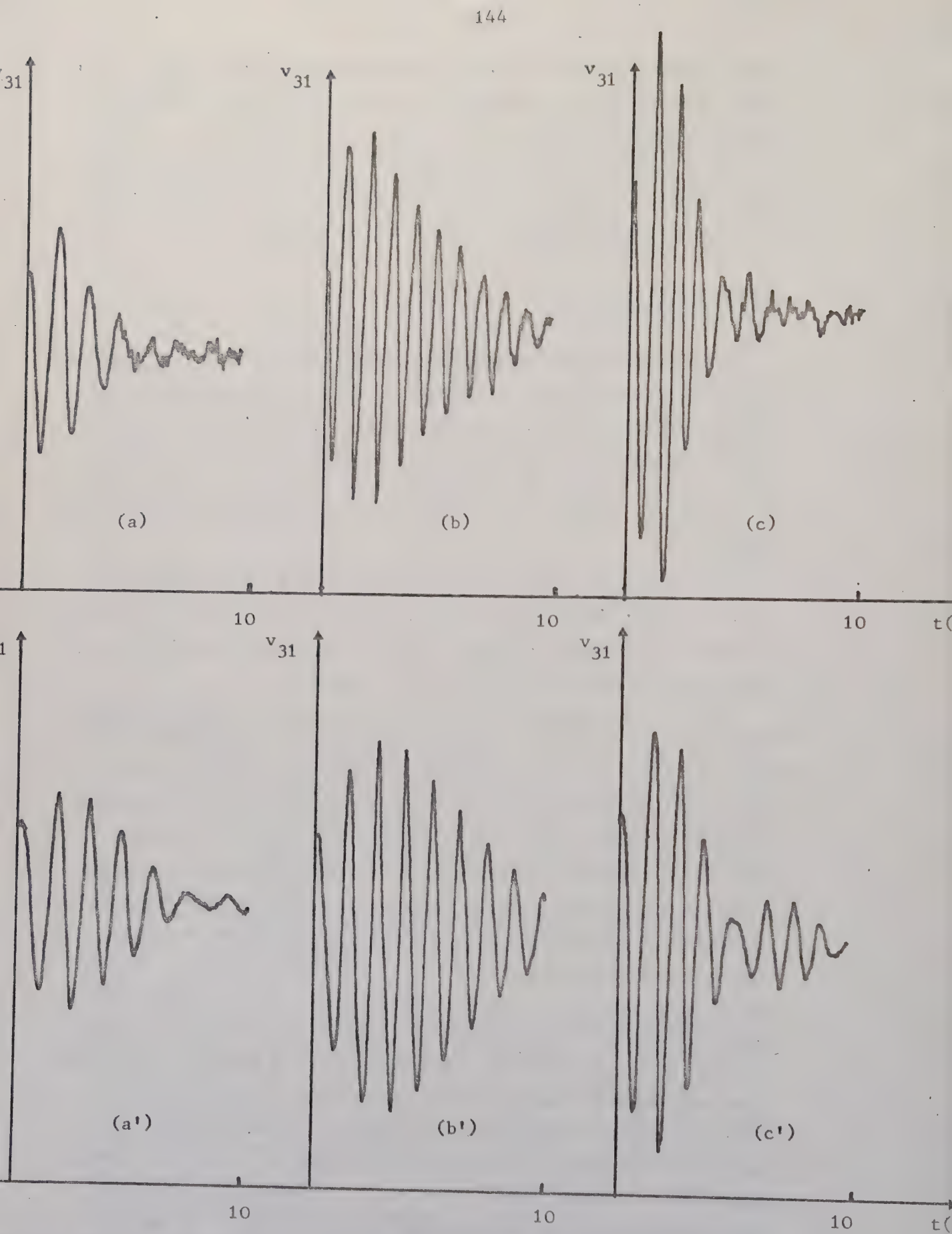


Figure IV.10. Nutations transitoires d'un satellite protonique $\{^{13}C - ^{1}H\}$ du bromoforme observé sous champ saturant (0,8 Hz).

Courbes expérimentales lorsque l'autre satellite est alors soumis à un ch intense H_2.

a) γH_2 = 0,67 Hz ; b) γH_2 = 0,87 Hz ; c) γH_2 = 1 Hz

bromoforme ont conduit par contre à l'observation d'oscillations transitoires accompagnant le déclin. (Figure IV.10 a). Une interprétation de ce phénomène a pu être assez facilement conduite à partir du formalisme général de la relaxation-Chapitre I -/34/- en connaissant W'_A et W'_X et en supposant que le mécanisme DD était inopérant. L'hypothèse ainsi faite est qualitativement acceptable comme le montre la comparaison des courbes des figures IV.10 a) et b). L'insertion des termes de relaxation DD s'inscrit dans une description théorique absolument générale mais pose encore quelques problèmes dans l'automatisation des calculs sur ordinateur.

Pour le cas du bromoforme, nous avons vu que le coefficient W'_X était important ; si bien que les transitions à un quantum du noyau de carbone 13 ont une durée de vie assez courte ($W'_X = 0,183\ s^{-1}$). Par contre les transitions à un quantum du proton ont une durée de vie plus longue ($W'_A = 0,027\ s^{-1}$). Le transfert de populations occasionné par l'application du second champ saturant sur la seconde raie protonique, se répercute rapidement sur le niveau supérieur de la transition non connectée. Cette transition étant elle aussi soumise à une forte irradiation, devient le siège d'oscillations transitoires. Ce phénomène est alors à rapprocher de celui qui a été utilisé par Ferreti et Freeman /35/ pour l'assignation de raies progressives ou régressives dans un spectre complexe. Les raies que nous observons sont, par contre, indirectement connectées par la relaxation rapide du carbone 13.

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre IV

/1/ A. BRIGUET Thèse 3e cycle LYON (1970)

/2/ A. BRIGUET, J.C. DUPLAN et A. ERBEIA J. Phys. (Paris) 32, 23, (1971)

/3/ a-K.F. KUHLMAN, D.M. GRANT et R.K. HARRIS J. Chem. Phys. 52, 3439, (1970)

b-T.D. ALGER, S.W. COLLINS et D.M. GRANT ibid. 54, 2820, (1971)

c-J.R. LYRELA Jr, D.M. GRANT et R.K. HARRIS J. Phys. Chem. 75, 585, (1971)

d-D. DODDRELL, V. GLUSHKO et A. ALLERHAND J. Chem. Phys. 56, 3683, (1972)

/4/ I. SOLOMON et N. BLOEMBERGEN J. Chem. Phys. 25, 261, (1956)

/5/ E.L. MACKOR et C. MACLEAN J. Chem. Phys. 42, 4254, (1965)
Voir aussi J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE "Progress in N.M.R. Spectrometry" Volume 3 Chapitre IV par E.L. MACKOR et C. MACLEAN, Pergamon Press (1967)

/6/ S. FUJIWARA, Y. ARATA et S. KUNUGI Pure and Appl. Chem. 32, 117, (1972)
H. OZAWA, Y. ARATA et S. FUJIWARA J. Chem. Phys. 57, 1613,(1971)

/7/ H. OZAWA, Y. ARATA et S. FUJIWARA J. Chem. Phys. 58, 4037, (1973)

/8/ F. HEATLEY J. Chem. Soc. [illegible] (Faraday Trans. II) 70, 148,(1974)

/9/ A. KUMAR et S.L. GORDON J. Chem. Phys. 54, 3027, (1971)

/10/ A. BRIGUET et A. ERBEIA J. Phys. (C) 5, L58, (1972)

/11/ R. FREEMAN, S. WITTEKOEK et R.R. ERNST J. Chem. Phys. 52, 1529, (1970)

/12/ J.C. DUPLAN Thèse Lyon (1972)
J.C. DUPLAN, C. CHAPELET-LETOURNEUX et J. DELMAU Mol. Phys. 23, 609, (1972)

/13/ a-J.C. DUPLAN, A. BRIGUET et J. DELMAU J. Chem. Phys. 59, 6269, (1973)

b-J.C. DUPLAN, A. BRIGUET et J. DELMAU J. Magn. Res. 12, 270,(1973)

/14/ R.A. HOFFMAN et S. FORSEN J. Chem. Phys. 45, 2049, (1966)

/15/ H.C. TORREY, Phys. Rev. 76, 1059, (1949)

/16/ R. FREEMAN et S. WITTEKOEK J. Magn. Res. 1, 238, (1969)

/17/ D.E. DRAIN Proc. Phys. Soc. Lond. 62, 301, (1949)

/18/ A. BRIGUET, J.L. CULTY, J.C. DUPLAN et J. DELMAU, J. Phys (E) à paraître (1974)

/19/ A. BRIGUET, J.C. DUPLAN et J. DELMAU J. Chem. Phys. 60, 719, (1974)

/20/ T.C. FARRAR, S.J. DRUCK, R.R. SHOUP et E.D. BECKER J. Am. Chem. Soc. 94, 699, (1972)
R.R. SHOUP et T.C. FARRAR J. Magn. Res. 7, 48, (1972)

/21/ W.T. HUNTRESS Jr J. Phys. Chem. 73, 103, (1966)

/22/ S.N. GOSH, R. TRAMBARULO et W. GORDY J. Chem. Phys. 20, 605, (1952)

/23/ H.S. GUTOWSKY et D.E. WOESSNER Phys. Rev. 104, 843, (1956)
H.M. McCONNELL et C.H. HOLM J. Chem. Phys. 25, 1289, (1956)

/24/ J. BLICHARSKI, J.W. HENNEL, K. KRYNICKI, J. MIKULSKI, T. WALUGA et G. ZAPALSKI Arch. Sc. Genève 13, 452, (1960)

/25/ W. DIETRICH et R. KOSFELD Zeit. für Naturf. 24a, 1209, (1969)
M.J. BENDER et M.D. ZEIDLER Ber Buns. Phys. Chem. 75, 236, (1971)
DINESH et M.T. ROGERS J. Chem. Phys. 56, 542, (1972)

/26/ R.R. SHOUP et D.L. VAN DER HART J. Am. Chem. Soc. 93, 2053, (1971)

/27/ H. BÜRGER et J. CICHON Spectrochimica Acta 27a, 2191, (1971)

/28/ J.H. STRANGE et R.E. MORGAN J. Phys. (C), 3, 1999, (1966)

/29/ H. ZELDES et R. LIVINGSTON J. Chem. Phys. 21, 1418, (1953)

/30/ M. TABOURY Bull. Soc. Chim. France 29, 762, (1903)

/31/ I. LALEZARI et N. SARGHI Spectrochimica Acta 23A, 1948, (1967)

/32/ T. BIRCHALL, R.L. GILLEPSIE et S.L. VEKRIS Can. J. Chem. 43, 1672, (1965)
M. LARDON J. Am. Chem. Soc. 92, 5063, (1970)

/33/ G.C. LEVY, J.D. GARGIOLI, P.C. JULIANO et T.D. MITCHELL. J. Am. Chem. Soc. 95, 3445, (1973)

/34/ A. BRIGUET, J.C. DUPLAN, D. GRAVERON-DEMILLY et J. DELMAU Physics Letters A. A paraître (1974)

/35/ J.A. FERRETTI et R. FREEMAN J. Chem. Phys. 44, 2054, (1966)

C H A P I T R E V

MOUVEMENTS DE LA MOLECULE Si H Cl_3 EN MILIEU LIQUIDE

La dynamique des milieux liquides fait intervenir deux quantités de grande importance : le temps de corrélation de réorientation $\tau_{\theta\ell}$ où ℓ indique l'ordre de l'harmonique sphérique qui intervient - chapitre III - et τ_J temps de corrélation du moment angulaire de cette molécule. Cette seconde quantité mesure directement le temps moyen qui sépare deux chocs subis par une molécule. Nous avons indiqué au chapitre III qu'il est extrêmement intéressant de mesurer séparément $\tau_{\theta\ell}$ et τ_J pour diverses températures, de manière à tester le modèle de diffusion rotationnelle.

Depuis longtemps /1/ on sait déterminer les temps de corrélation de réorientation $\tau_{\theta 2}$ par relaxation magnétique nucléaire et il semble que la meilleure méthode d'obtention de τ_J repose aussi sur cette technique. Pour cela il faut séparer - avec une précision suffisante - la contribution spin-rotation dans la vitesse de relaxation d'un noyau. On peut alors déterminer τ_J à partir de la relation :

$$(V.1) \qquad (T_1)^{-1}_{SR} = \frac{8\pi^2}{h^2} I k T \, \delta^2_{eff} \, \tau_J$$

expression valable pour un noyau de spin ½ appartenant à une molécule à symétrie sphérique. I représente le moment d'inertie et $\delta^2_{eff} = \frac{1}{3}(2\delta^2_{\perp} + \delta^2_{/\!/})$ est la valeur moyenne des constantes de spin-rotation. Notons toutefois que le fait d'introduire le terme C^2_{eff} suppose que la réorientation est isotrope.

Malheureusement les constantes $\delta_{\perp}$ et $\delta_{/\!/}$ obtenues par des expériences sur les faisceaux moléculaires /2/ ou analytiquement en calculant la contribution paramagnétique /3/ au déplacement

chimique absolu, ne sont accessibles que dans peu de cas. Toutefois, connaissant la valeur de $\tau_{\theta 2}$ on peut calculer τ_J en utilisant la relation de Hubbard /4/ :

$$\tau_{\theta 2} \cdot \tau_J = \frac{I}{6\ kT} \qquad (V.2.)$$

La relation (V.2) n'est valable que si τ_J est petit - chocs nombreux - et $\tau_{\theta 2}$ grand devant τ_J -réorientation par sauts angulaires de faible amplitude. La détermination de τ_J suppose donc une mesure préalable de $\tau_{\theta 2}$. Pour cela il faut étudier un mécanisme de relaxation créé par une interaction dirigée suivant un axe moléculaire connu. Cette direction n'est pas, en général, une direction principale du tenseur de spin-rotation. Pour une molécule toupie symétrique on écrira :

$$\tau_{\theta 2'} = \frac{(3\cos^2\theta - 1)^2}{24\ D_\perp} + \frac{3\sin^2\theta\cos^2\theta}{5\ D_\perp + D_{//}} + \frac{3\sin^4\theta}{4(2D_\perp + 4D_{//})} \qquad (V.3)$$

où θ est l'angle que fait la direction du "vecteur relaxation" avec l'axe de symétrie moléculaire et où $D_\perp$ et $D_{//}$ sont les constantes de diffusion. ($D_{//}$ pour la rotation autour de l'axe de symétrie, $D_\perp$ pour la rotation autour d'un axe perpendiculaire au précédent). L'étude de deux interactions de directions distinctes, c'est-à-dire correspondant à des angles θ différents permet en principe d'obtenir les quantités $D_\perp$ et $D_{//}$. C'est ainsi que dans le trichlorosilane les interactions dipôle-dipôle intramoléculaires sont rapportées aux différentes directions Si - H, Si - Cl et H - Cl. Par exemple la mesure du terme R_{dd} - chapitre IV - conduit à la détermination de $D_\perp$ - cf relation (V.3) où l'on a fait $\theta = 0$.

De même les interactions de noyaux quadrupolaires renseignent sur la réorientation de l'axe de symétrie du gradient de champ électrique /5/. Dans le trichlorosilane la relaxation du chlore permet la mesure de $\tau_{\theta 2'}$ où θ définit la direction de la liaison Si - Cl.

V.1. Propriétés de la molécule de $SiHCl_3$.

L'étude de l'effet isotopique montre que la relaxation spin-

milieu du silicium 29 peut être interprétée par le seul phénomène de spin-rotation. Nous examinerons, dans ce chapitre cette hypothèse et mettrons en évidence l'anisotropie de réorientation de la molécule.

Le choix du produit se justifie pour diverses raisons : Il s'agit tout d'abord d'un liquide assez courant ; la molécule est pratiquement une toupie symétrique - bien que les pourcentages naturels des noyaux ^{35}Cl et ^{37}Cl interviennent - ; enfin le pourcentage important du silicium 29 (4,7 %) permet d'observer des raies satellites protoniques de bonne qualité. Un inconvénient est à signaler à savoir l'instabilité du produit en présence d'humidité.

Dans ce travail nous commencerons par compléter la connaissance des paramètres physiques de $Si\,H\,Cl_3$ grâce à la mesure de sa viscosité, indispensable pour connaître la constante de diffusion translationnelle.

Nous pourrons alors mettre en évidence l'anisotropie de réorientation à partir de la mesure des temps de relaxation du chlore 35 et de l'interaction dipolaire proton - silicium 29. Enfin l'obtention de T_1 de ^{29}Si par effet isotopique permettra l'étude des interactions de spin-rotation.

Masse moléculaire	135,45		
Masse volumique (20°C)	1,34 g/cm^3		(a)
Point de fusion	-126,5°C		(b)
Point d'ébullition	33°C / 758 mm Hg		(c)
Moment dipolaire	0,850 D		(d)
Distances internucléaires			
(20°C)	d_{Si-H} = 1,4655 Å		(e)
	d_{Si-Cl} = 2,0118 Å		(e)
	d_{H-Cl} = 2,8370 Å		(f)
Rayon d'encombrement moléculaire	a = 3,09 Å		(f)
Angles	$\widehat{Cl\ Si\ Cl}$	110, 6°	(e)
	$\widehat{H\ Si\ Cl}$	108, 32°	(f)
Moments d'inertie	$I_{//}$ = 645 10^{-40} g.cm^2		(f)
	$I_{\perp}$ = 344 10^{-40} g.cm^2		(f)

Table V.1. Propriétés structurales du trichlorosilane.

(a) Handbook (C.R.C.) édition 1970/1971

(b) A. STOCK et F. ZEIDLER, Ber. 56, 986, (1923)
M.H. PIRENNE, Phys. Zeit. 40, 145, (1939)

(c) O. RUOFF et K. ALBERT, Ber. 38, 2222, (1905)

(d) L.O. BROCKWAY et I.E. COOP, Trans. Farad. Soc. 34, 1429,(1938)

(e) M. MITZLAFF, R. HOLM, et H. HARTMANN, Zeit. Naturf. 22a, 1415, (1967)

(f) Calculs effectués à partir des données de la référence (e).

Le calcul de la contribution dipolaire intermoléculaire tant pour le proton que pour le silicium 29 nécessite la connaissance du coefficient de self diffusion. Faute de posséder un dispositif permettant une détermination directe de ce paramètre /6/ - échos de spins en présence d'un gradient de champ magnétique - nous avons opéré indirectement à partir de la viscosité.

La constante de self diffusion est en effet reliée à ce dernier paramètre par la relation de Stokes-Einstein modifiée selon le modèle de Gierer et Wirtz /7/.

$$D_s = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,a\,f_t} \qquad (V.4)$$

a est le rayon d'encombrement moléculaire que l'on peut calculer en supposant que le liquide est formé d'un empilement hexagonal de sphères rigides /8/ :

$$\frac{4}{3}\,\pi\,a^3 = 0{,}74\,\frac{M}{\mathcal{N}\rho} \qquad (V.5)$$

(M masse moléculaire ; ρ masse volumique et $\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro). f_t est le facteur de microviscosité, qui vaut 0,5 dans le cas d'un liquide pur.
Dans ces conditions on obtient :

$$D_s = 2{,}20\;\;10^{-9}\;\;\frac{T}{\eta}\left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/3} \qquad (V.6)$$

La quantité D_s s'obtient aisément si on connaît η et ρ à toutes les températures. Dans le cas du trichlorosilane, la littérature ne donne pas ces caractéristiques physiques et nous les avons mesurées sur la gamme la plus étendue possible. Compte tenu des difficultés à opérer en atmosphère libre nous avons réalisé les

mesures de masse volumique et de viscosité sous boîte à gants en atmosphère très desséchée. Un viscosimètre du type Ubbeholde avait été au préalable installé dans une enceinte de pyrex ce qui permettait une étude en fonction de la température. La thermostatisation était maintenue à $\pm$ 0,1°C par une circulation de méthanol.(+) Nous avons opéré de + 30°C à -55°C et il ne nous a pas été possible de descendre plus bas. Les mesures ont été effectuées par rapport à l'éther éthylique dont la viscosité est du même ordre de grandeur /9/. Les résultats sont indiqués sur la table V.2. Ils montrent notamment que la loi d'évolution $D_s = f(1/T)$ peut être lissée par une loi du type Arrhenins :

$$(V.7) \qquad D_s = 1{,}04\ 10^{-3} \exp(-1{,}95(\text{kcal/mole}) / RT)\ \text{cm}^2/\text{s}$$

Où l'énergie d'activation a donc été trouvée égale à 1,95 $\pm$ 0,10 kcal/mole pour l'intervalle de température exploré. Figure V.1.

TEMP (°C)	$\frac{1000}{T}$ (K^{-1})	η (Cp)	ρ(g/cm^3)	a(Å)	N x10^{-21}	D_sx10^5 cm^2/s
30	3,30	0,33	1,316	3,11	5,85	4,32
25	3,36	0,34	1,326	3,10	5,89	4,11
20	3,41	0,355	1,340	3,09	5,95	3,90
10	3,53	0,387	1,362	3,08	6,05	3,47
2	3,64	0,41	1,380	3,06	6,13	3,20
- 5	3,73	0,45	1,396	3,05	6,20	2,86
-10	3,80	0,505	1,409	3,04	6,26	2,49
-20	3,95	0,57	1,431	3,03	3,36	2,15
-30	4,11	0,625	1,454	3,01	6,46	1,88
-40	4,29	0,72	1,475	2,99	6,55	1,58
-50	4,48	0,81	1,499	2,98	6,66	1,35
-55	4,58	0,86	1,511	2,97	6,71	1,25
		$\pm$ 2%	$\pm$ 0,3%			

Table V.2. Détermination de la constante de self diffusion du trichlorosilane pur entre +30 et -55°C par viscosimétrie et pycnométrie.

(+) Ces mesures ont pu être effectuées grâce à la collaboration du Groupe de Recherche sur les Phénols de l'Université LYON I.

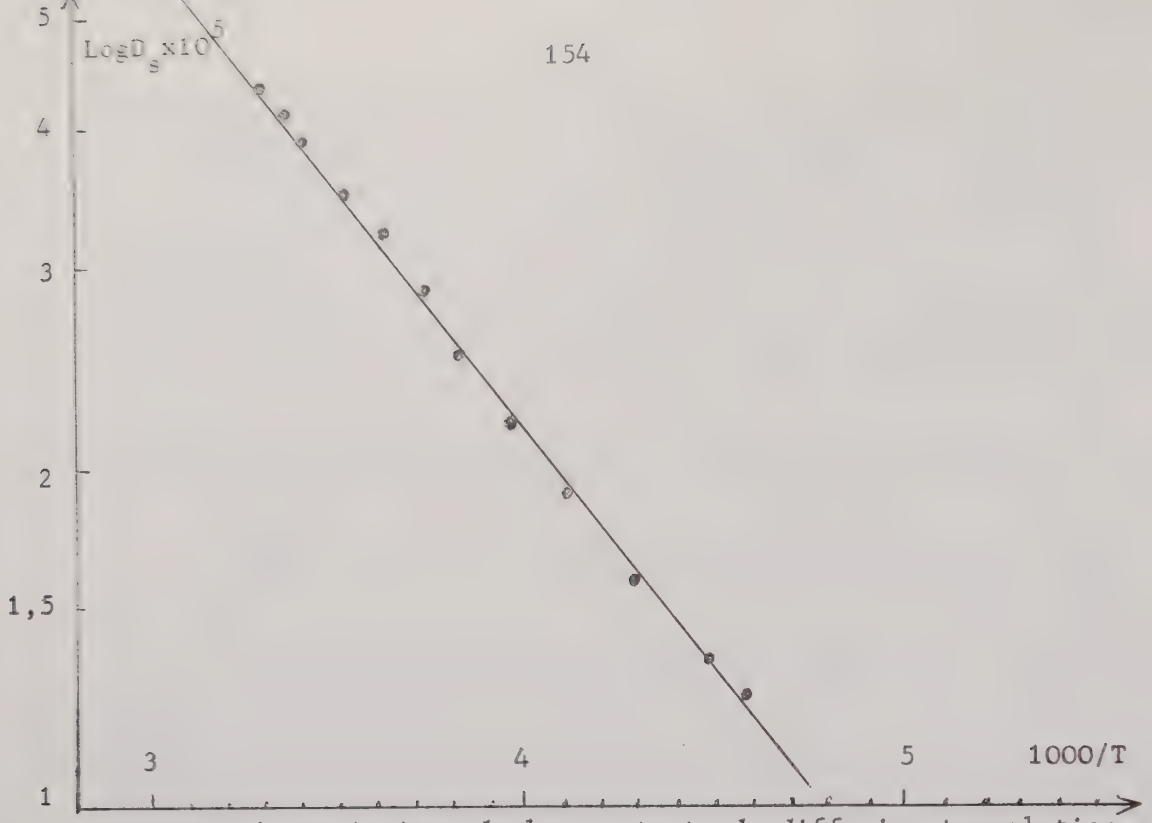


Figure V.1. Variations de la constante de diffusion translationnelle D_s - modèle de microviscosité - avec l'inverse de la température.

V.2. Etude expérimentale.

L'étude expérimentale peut être divisée en trois parties :

- Les expériences portant sur les T_1 et T_2 protoniques, pic central $\{^{29}Si - ^{1}H\}$ de Si H Cl_3.
- L'étude des effets isotopiques par effet Overhauser permanent et évolutions transitoires (Utilisation des résultats du chapitre IV).
- Les expériences complémentaires qui ont porté essentiellement sur la mesure du temps de relaxation de ^{35}Cl et qui ont permis de développer simultanément une méthode indirecte en haute résolution /10/ ; enfin étude du temps de relaxation du deutérium dans Si D Cl_3.(+) Avant de présenter les résultats et de les discuter nous devons préciser les conditions expérimentales.

V.2.1. Mesures de T_1 et T_2.

Les mesures de T_1 ont été effectuées en utilisant la technique de passage adiabatique /11/ qui est la plus commode pour des températures allant de -120°C à +70°C. Nous avons toujours

(+) Nous tenons à remercier Messieurs PAGE, DESCOUTS, DUPANLOUP et PERRIN du Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Genève, pour l'aide qu'ils nous ont apportée en mesurant le temps de relaxation du chlore et du deutérium.

effectué 4 mesures indépendantes au moins - en général 8 - , l'analyse a été faite sur graphique semi-logarithmique et la précision sur les mesures se situe entre 2 et 4 %. La température est mesurée à deux degrés près. Cette condition sera valable dans tout ce qui suit.

Par contre les mesures de T_2 sont en réalité des mesures de $T_{1\rho}$ (temps de relaxation longitudinal dans le référentiel tournant) obtenues par la méthode classique du spin-locking /12/. A chaque température quatre mesures au moins ont été effectuées sur les quatre meilleurs enregistrements. La précision se situe entre 8 et 10 %.

Compte tenu de la faible valeur de ce paramètre nous avons choisi une durée d'impulsion initialisante (impulsions $\pi/2$) assez courte, 0,1 à 0,2 seconde.

Température	T_1	$T_{1\rho} = T_2$	$T_{1\rho}$ SC	$T_{1\ ^{35}Cl}$	$J_{^{35}Cl-^1H}$	Température
°C	(s)	(s)	(s)	(μs)	(Hz)	(K)
70	99					343
60	108	0,40	0,40	162	10	333
52	117					325
30	120	0,69	0,69	127	8,6	303
20	110	0,79	0,79	116	8,4	293
10	95	0,82	0,83	106	8,6	283
0	84	0,89	0,90	95	8,7	273
-10	84	0,82	0,83	85	9,6	263
-20	65	0,94	0,96	76	9,4	253
-35	55					238
-40	48	1,02	1,04	58	10,4	233
-46	40					227
-63	29	1,20	1,25	42	11,1	210
-80	18	2,10	2,40	28	9,8	193
-90	15	2,40	2,85	23	10	183
-100	10,5					173
-110	9	3,6	6	14	9	163
-120	6,3					153
±2°C	±3%	±8%	±11%	±10%	±10%	±2K

Table V.3. Détermination expérimentale de T_1 et T_2 du proton dans le trichlorosilane $^{28}Si\ ^1H\ Cl_3$. $T_{1\rho_{CSC}} = (T_{1\rho}^{-1} - T_1^{-1})^{-1}$.

$T_{1\ ^{35}Cl}$ est obtenu en prenant $\tau_{\theta 2'} = 9{,}8.10^{-14}$ exp (1,6(kcal/mole)/ RT) s. - expérience V.2.2. et sert à déterminer la constante de couplage $J_{^{35}Cl\ -\ ^{1}H}$. Il est à noter que les temps de relaxation $T_{1\rho}$ sont remarquablement plus courts que les temps T_1. Cette faible valeur qui se manifeste par un élargissement notable de la raie aux températures élevées, est due à l'interaction scalaire chlore-proton. Nous renvoyons aussi au sous-chapitre V.3, dans lequel nous proposons une étude originale de cette interaction conduisant à la détermination de $T_{1\ ^{35}Cl}$ et de la constante $J_{^{35}Cl-^{1}H}$ par découplage hétéronucléaire.

V.2.2. Relaxation du chlore - 35.

Afin de déterminer le temps de corrélation de réorientation de la direction Si - Cl, axe de symétrie d'un gradient de champ électrique intramoléculaire (liaison silicium-chlore) nous avons étudié la relaxation du chlore 35 en procédant à l'enregistrement en bande large de la résonance de ce noyau. Les largeurs des raies enregistrées conduisent à la mesure du temps de relaxation $T_{2\ ^{35}Cl}$ que nous assimilerons à $T_{1\ ^{35}Cl}$ puisqu'il est généralement admis que le temps de relaxation spin-spin est égal au temps de relaxation spin-milieu dans le cas de noyaux quadrupolaires /13/. Table V.4.

Temps °C	22	0	-20	-48	-73	-113
1000/T (K^{-1})	3,39	3,66	3,95	4,45	5	6,25
$T_{1\ ^{35}Cl}$ (μs)	125	96	74	51	39	12
$\tau_{\theta 2'}$ (ps)	1,40	1,84	2,37	3,44	4,52	14,6

Table V.4. Mesure de $T_{1\ ^{35}Cl}$ en fonction de la température par la technique de bande large. $\tau_{\theta 2'}$ est le temps de corrélation de réorientation de la direction Si - Cl. Les températures sont déterminées à $\pm$ 1°C, les incertitudes sur les mesures sont de 5 à 10 %.

En portant sur papier semi logarithmique - Figure V.2 - les valeurs de $T_{1\ ^{35}Cl}$ en fonction de 1/T, on montre que l'on peut assez bien représenter les variations de cette grandeur par une loi d'Arrhénius, les résultats s'exprimant en secondes :

$$(V.8) \qquad T_{1\ ^{35}Cl} = 18\ 10^{-4} \exp(-1,6\ \text{kcal/mole} \times RT)\ s$$

L'énergie d'activation a été trouvée égale à 1,6 $\pm$ 0,1 kcal/mole
Le temps de corrélation de la réorientation du vecteur Si Cl peut maintenant se calculer en utilisant la relation /14/ :

$$(V.9) \qquad T_{1\ ^{35}Cl} = 3\ \pi^2\ \frac{2S + 3}{10\ S^2(2S - 1)}\ \left(\frac{e^2\ q\ Q_{^{35}Cl}}{h}\right)^2\ \tau_{\theta 2'}$$

où $\frac{e^2\ q\ Q_{^{35}Cl}}{h}$ représente la constante de couplage quadrupolaire du chlore 35 de nombre de spin S = 3/2, grandeur qui est mesurée à l'état solide. Nous prendrons 38 MHz en regard des valeurs de la littérature /15/.
Cette valeur conduit au résultat suivant :

$$(V.10) \qquad \tau_{\theta 2'} = 9,8\ 10^{-14} \exp(1,6\ \text{kcal/mole} \times RT)\ s$$

La loi de variation (V.8) a été utilisée pour calculer $T_{1\ ^{35}Cl}$ à toutes les températures ainsi que, nous allons le voir pour calculer la constante de couplage $^{35}Cl - {}^{1}H$. En effet la faible valeur du temps de relaxation spin-spin du proton de Si H Cl_3 peut être expliquée par l'interaction scalaire $^{35}Cl - {}^{1}H$ et $^{37}Cl - {}^{1}H$. Par conséquent on peut écrire (puisque nous mesurons $T_{1\rho}$) :

$$(V.11) \qquad [T_{1\rho}]^{-1}_{CSC} = T^{-1}_{1\rho} - T^{-1}_{1} = \frac{4}{3}\ \pi^2\ J^2_{H\text{-}Cl}\ S(S+1)\ T_{1\ Cl}$$

Compte tenu de la présence des deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl cette relation doit être modifiée - cf V.3 .

$$(V.12) \qquad [T_{1\rho}]^{-1}_{CSC} = 153,2\ \ T_{1\ ^{35}Cl}\ J^2_{^{35}Cl\text{-}{}^{1}H}$$

les incertitudes sur les valeurs de $J_{^{35}Cl\text{-}{}^{1}H}$, et qui sont indiquées

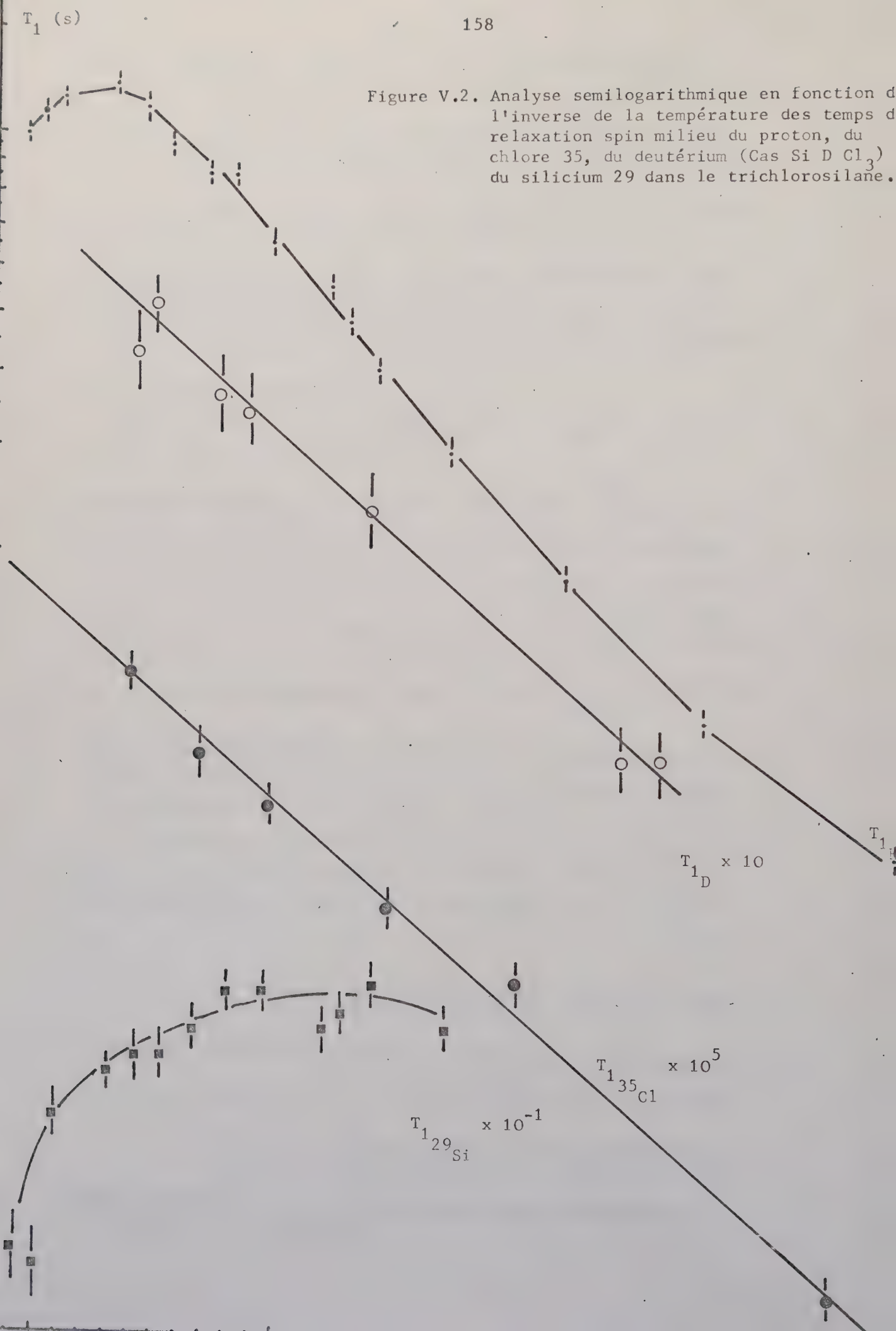


Figure V.2. Analyse semilogarithmique en fonction de l'inverse de la température des temps de relaxation spin milieu du proton, du chlore 35, du deutérium (Cas Si D Cl_3) du silicium 29 dans le trichlorosilane.

sur la table V.3 sont alors de 10 % au moins, ce qui ne permet pas de voir de quelle manière varie ce paramètre avec la température. Néanmoins nous pouvons faire remarquer qu'il est du même ordre de grandeur que celui qui est mesuré dans le chloroforme /16/. Nous avons déjà souligné la différence très importante qui existe entre les deux valeurs $T_{1\rho} = T_2$ et T_1 pour le proton du trichlorosilane. En effet le couplage du proton avec les noyaux halogènes n'apporte pas de contribution notable dans la relaxation spin-milieu. Ceci est dû au fait que l'écart spectral est très important entre les résonances des noyaux de chlore et du proton (plus de 90 MHz à 23487 Gauss). L'approximation du rétrécissement extrême n'est pas valable parce que le temps de corrélation de l'interaction, qui est le temps de relaxation T_1 des noyaux de chlore, est ici plus grand que l'inverse de l'écart spectral. L'expression de la contribution scalaire $[T_1]^{-1}_{CSC}$ est donné par la relation

$$(V.13) \qquad [T_1]^{-1}_{CSC} = \frac{4}{3}\pi^2 J^2_{H-Cl} S(S+1) \frac{T_{1\,Cl}}{1 + (\omega_H - \omega_{Cl})^2 T^2_{1\,Cl}}$$

qui conduit à une contribution tout à fait négligeable de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} - du couplage scalaire à la relaxation T_1 du proton. Ce résultat a déjà été vérifié, pour la relaxation du proton, dans le cas du chloroforme et du bromoforme.
Si dans le cas du trichlorosilane la relaxation spin-spin est à ce point importante, cela est lié à la valeur importante des temps de relaxation des noyaux de chlore 35 et 37. [125 μs contre 33 μs pour le chloroforme à la température ordinaire /5/]. L'interaction est alors suffisamment forte pour se répercuter au niveau des largeurs de raie protoniques /10/ qui sont comme dans le cas de couplage avec l'azote, nettement supérieures à la largeur d'inhomogénéité. On remarque d'ailleurs l'apparition de "wiggles" de plus en plus importants sur le spectre protonique à mesure que la température diminue. Ce phénomène indique la forte diminution des temps de relaxation des noyaux de chlore donc un allongement du temps de réorientation $\tau_{\theta 2}$. Cette situation est assez exceptionnelle dans le cas de couplages avec noyaux halogènes. Nous verrons qu'il est possible d'en tirer parti pour mesurer le temps de relaxation $T_{1\,^{35}Cl}$ mais indirectement

cette fois. [V.3]

V.2.3. Relaxation du deutérium dans la molécule Si D Cl_3.

Afin d'utiliser encore les propriétés des noyaux présentant un moment quadrupolaire pour l'étude de la dynamique du liquide, nous avons étudié le temps de relaxation du deutérium dans le composé deutérié Si D Cl_3. En effet, le temps de relaxation s'écrit à l'aide de la relation (V.9) :

$$(V.14) \qquad [T_1]_D^{-1} = 3\,\pi^2\,\frac{2S+3}{10\,I^2(2I-1)}\left(\frac{e^2\,q\,Q_D}{h}\right)^2\,\tau_\perp$$

où $\left(\frac{e^2\,q\,Q_D}{h}\right)$ est la constante de couplage quadrupolaire de ce noyau de nombre de spin S = 1 et où $\tau_\perp$ représente le temps de corrélation de réorientation de l'axe de symétrie moléculaire autour d'une direction qui lui est perpendiculaire. L'angle θ doit donc être pris égal à zéro dans la relation (V.3) et $\tau_\perp = 1/6\ D_\perp$ D'autre part, nous admettrons que la relaxation du deutérium est essentiellement dominée par cette interaction. Malheureusement nous ne connaissons pas la valeur de la constante quadrupolaire mais il faut s'attendre à une valeur faible qui en rend la détermination très difficile. Nous pourrons néanmoins examiner comment varie $[T_1]_D^{-1}$ avec la température et comparer cette variation avec celle du terme R_{dd} tiré de l'étude de l'effet isotopique.

Dans un premier temps il a fallu préparer un échantillon deutéré /17/.(+)
On obtient assez facilement Si D Cl_3 à condition d'opérer avec des produits de départ extrêmement secs et en piégeant le produit à l'abri de l'air. Le liquide que nous avons obtenu n'a pas été redistillé et contenait environ 8 % en volume de dichlorosilane Si D_2 Cl_2. La mesure des temps de relaxation a été réalisée par séquences d'impulsions (π, t, $\pi/2$) pour quelques valeurs de la température sur un spectromètre opérant en bande large. Table V.5.

(+) Nous remercions Monsieur Yves INFARNET du Département de Chimie Organique, pour la synthèse de Si D Cl_3.

Température (°C)	22	15	-5	-13	-45	-90	-95
1000/T	3,4	3,47	3,73	3,85	4,39	5,43	5,56
$T_{1\ D}$(s)	4,3	5,2	3,6	3,4	2,3	0,9	0,9

Table V.5. Valeurs du temps de relaxation spin-milieu du deutérium dans Si D Cl_3.

L'imprécision de ces mesures ($\pm$ 10 %) est liée aux difficultés que nous avons rencontrées : adaptation du spectromètre à la mesure de temps assez longs, stabilité du rapport champ-fréquence.

L'analyse de l'évolution de ce paramètre avec l'inverse de la température Figure V.2 montre que l'énergie d'activation de T_{1D} est du même ordre de grandeur que celles qui ont été obtenues plus haut (Ea voisin de 1,7 kcal/mole) mais l'incertitude trop grande invite à considérer ces résultats avec prudence et ne permet pas de faire de distinction entre les comportements de $\tau_\perp$ (cette étude) et de $\tau_{\theta 2}$, (étude du § V.2.2).

V.2.4. Effet isotopique - détermination de $(T_1)_{^{29}Si}$

Les mesures des paramètres W'_A, W'_X et R_{dd} dans le système de spins à quatre niveaux formé ici des noyaux ^1H et ^{29}Si, ont été obtenues à partir de l'effet isotopique dans ^{29}Si - ^1H Cl_3 et les valeurs sont indiquées sur la table IV.12 du chapitre IV. Il est intéressant de calculer, à partir de ces valeurs, le temps de relaxation du noyau ^{29}Si lequel pourrait être mesuré directement par spectrographie de cet isotope en découplage hétéronucléaire du proton. Cette étude peut être envisagée par transformation de Fourier /18/, mais nous n'avons pas pour l'instant pu la réaliser compte-tenu de la rareté des dispositifs actuellement en place.

Le temps de relaxation de l'isotope X s'écrit alors :

$$[T_1]_X^{-1} = 2\ W'_X + R_{dd} \qquad (V.15)$$

ce qui conduit aux résultats de la table (V.6). Voir aussi la figure V.3.

Température (°C)	70	60	52	30	20	10	0
$(T_1)\ ^{29}Si$ (s)	14 ± 2	13 ± 2	23 ± 2	27 ± 2	29 ± 3	29 ± 3	32 ± 3

Température (°C)	-10	-20	-35	-40	-46	-60
$(T_1)\ ^{29}Si$ (s)	37 ± 3	37 ± 3	32 ± 3	34 ± 3	38 ± 3	32 ± 3

Table V.6. Valeurs du temps de relaxation de ^{29}Si dans $^{29}Si\ H\ Cl_3$ déterminées par effet isotopique.

L'évolution de $(T_1)\ ^{29}Si$, qui décroît lorsque la température augmente, indique l'existence de spin-rotation. Les valeurs sont assez voisines de celles qui ont été obtenues par Lévy et collaborateurs /18/ pour $Si(CH_3)_4$, aucun autre chercheur n'ayant à ce jour publié d'étude de $[T_1]_{^{29}Si}$ en fonction de la température.

V.3. Double résonance hétéronucléaire $\{^{35}Cl\} - ^1H$ dans le trichlorosilane.

Dans nos expériences de résonance protoniques de $Si\ H\ Cl_3$ nous observons, en haute résolution un pic central d'une largeur à mi-hauteur 0,70 Hz alors que le champ directeur présente une largeur d'inhomogénéité de 0,25 Hz. (Figure V.4). Nous avons alors réalisé un découplage partiel des noyaux de chlore 35 en soumettant ceux-ci à l'irradiation d'un champ monochromatique à la fréquence de 9,7983 MHz. Pour une valeur fixée de l'intensité de l'irradiation, nous avons ajusté au mieux la fréquence en recherchant l'affinement maximal de la raie protonique. Ensuite nous avons mesuré la variation de la largeur de raie et le paramètre $T_{1\rho}$. Cette étude constitue alors une extension de celle entreprise par Freeman et Wittekoek /19/ qui ont mis en évidence la relaxation scalaire azote-proton à partir de $T_{1\rho}$ qui augmente lorsque le noyau quadrupolaire est découplé.

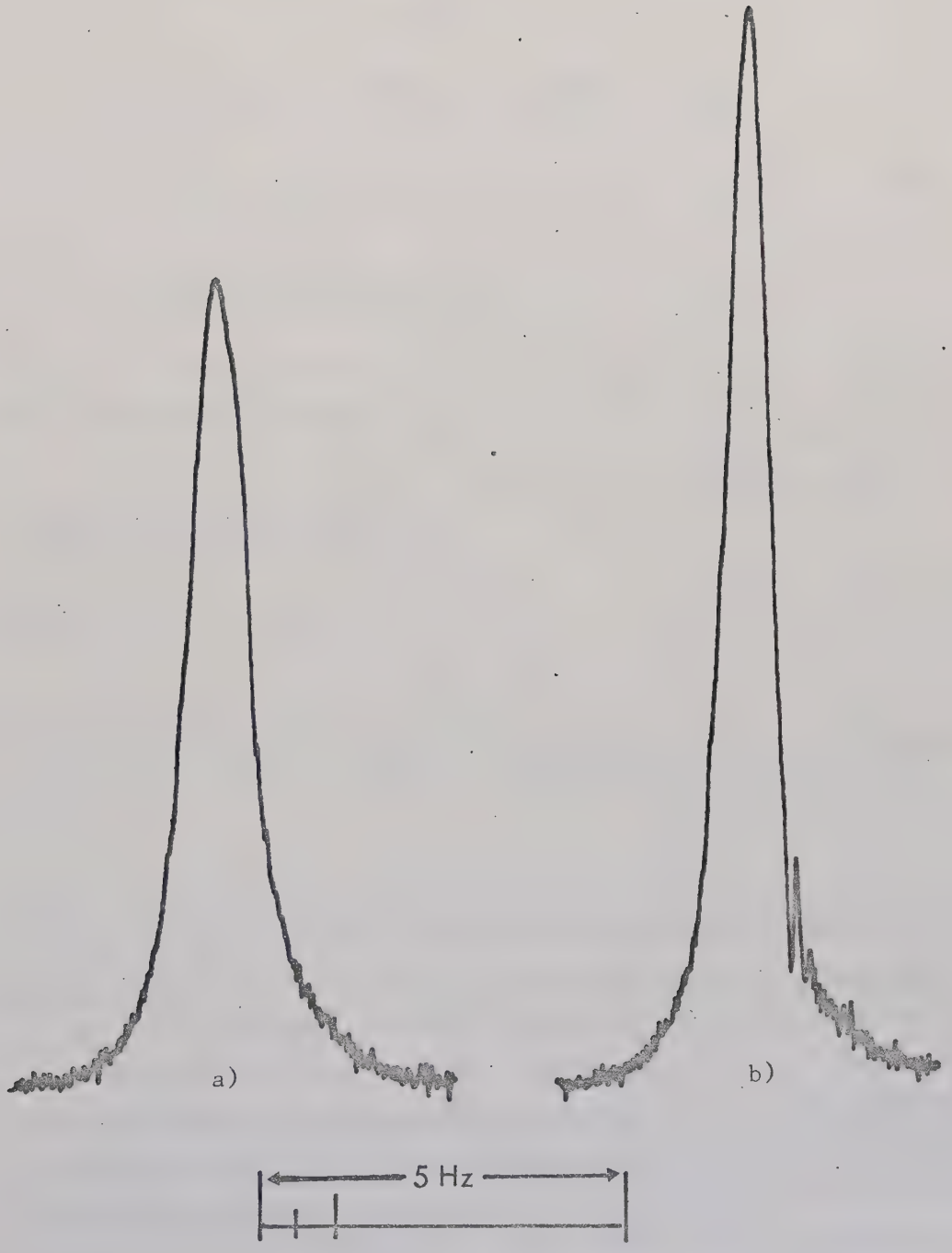


Figure V.3. Raie protonique du trichlorosilane pur à 30°C.
a) spectre normal
b) spectre obtenu lorsqu'un champ d'irradiation de 6 Gauss est appliqué à la fréquence du chlore 35.

V.3.1. Temps de relaxation de ^{35}Cl sous irradiation.

Considérons un spin S = 3/2, entre les quatre niveaux d'énergie magnétique i, j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2 de populations respectives N_i il y a des transitions thermiques W_{ij} où $i \neq j$ ayant essentiellement pour origine les interactions quadrupolaires qui sont aléatoires en milieu liquide. L'Hamiltonien correspondant à ces interactions a été précisé au chapitre III, mais il est bon de le rappeler à ce niveau.

$$\mathcal{H} = \sum_{-n}^{+n} F^{(n)} A^{(n)} (-1)^{(n)} \qquad (V.16)$$

avec :

$$\left| \begin{array}{l} F^{(o)} = \dfrac{e^2 q Q}{4 S(2S-1)} \dfrac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \\ F^{(\pm 1)} = \mp \dfrac{e^2 q Q}{4 S(2S-1)} \dfrac{3}{2} \sin\theta \cos\theta \, e^{\mp i\varphi} \\ F^{(\pm 2)} = \dfrac{}{\mp} \dfrac{e^2 q Q}{4 S(2S-1)} \dfrac{3}{4} \sin^2\theta \, e^{\mp 2i\varphi} \end{array} \right. \qquad (V.17)$$

et

$$\left| \begin{array}{l} A^{o} = 3 S_z^2 - S(S+1) \\ A^{\pm 1} = S_z S^{\pm} - S^{\pm} S_z \\ A^{\pm 2} = (S^{\pm})^2 \end{array} \right. \qquad (V.18)$$

Q représente le moment quadrupolaire du noyau de spin S, eq est le gradient de champ électrique dirigé suivant un axe de symétrie fixe dans le référentiel moléculaire - ici direction Si - Cl. L'orientation de cet axe est défini par θ et φ par rapport au référentiel de quantification du laboratoire et nous avons fait apparaître les harmoniques sphériques d'ordre 2 dont le calcul des fonctions de corrélation a été établi au chapitre III pour une molécule toupie symétrique. Les gradients de champs sont supposés être à symétrie cylindrique /14/ ce qui permet d'éliminer le paramètre d'asymétrie.

Le calcul des probabilités de transition s'effectue suivant le formalisme habituel et il est alors aisé d'établir la matrice de relaxation qui décrit sous forme d'une équation pilote, l'évolution des populations des niveaux d'énergie des noyaux S. Cette équation apparaît dans la relation (V.19) sous la forme d'un système différentiel.

$$
(V.19)\qquad
\begin{cases}
\frac{d}{dt}\chi_{3/2} = -2W\chi_{3/2} + W\chi_{1/2} + W\chi_{-1/2} \\
\frac{d}{dt}\chi_{1/2} = W\chi_{3/2} - 2W\chi_{1/2} + W\chi_{-3/2} \\
\frac{d}{dt}\chi_{-1/2} = W\chi_{3/2} - 2W\chi_{-1/2} + W\chi_{-3/2} \\
\frac{d}{dt}\chi_{-3/2} = W\chi_{1/2} + W\chi_{-1/2} - 2W\chi_{-3/2}
\end{cases}
$$

en effet le calcul, dans le cas particulier d'un spin 3/2 montre que $W_{1/2,-1/2} = 0$ et que les transitions thermiques à un quantum ont, dans l'approximation du rétrécissement extrême, même probabilité par unité de temps que les transitions à deux quantums. Soit W cette probabilité :

$$
(V.20)\qquad W = \frac{\pi^2}{5}\left(\frac{e^2 q Q}{h}\right)\tau_{\theta 2'} \qquad \text{(cas } S = 3/2\text{)}
$$

où $\tau_{\theta 2'}$ est défini par la relation V.3.
L'aimantation longitudinale d'un ensemble de spins 3/2 est de la forme :

$$
(V.21)\qquad M_z - M_o \sim 3/2\,\chi_{3/2} + 1/2\,\chi_{1/2} - 1/2\,\chi_{-1/2} - 3/2\,\chi_{-3/2}
$$

Et les équations (V.19) conduisent à l'équation de Bloch pour M_z avec $T_{1_S} = (2W)^{-1}$.

L'irradiation des noyaux quadrupolaires S avec un champ de radiofréquence H_2 a pour effet d'introduire entre niveaux d'énergie des probabilités de transition supplémentaires :

$$
(V.22)\qquad W'_{ij} = \gamma_S^2 H_2^2 |\langle i | S_x | j \rangle|^2 g(\nu)
$$

où γ_s est le rapport gyromagnétique du noyau quadrupolaire de spin S, dont la fonction forme de raie $g(\nu)$ se réduit à $2\ T_{2\ S}$ lorsque l'irradiation est appliquée à la fréquence exacte de la résonance du noyau S dont le temps de relaxation spin-spin est $T_{2\ S}$ /20/.
On obtient, pour le cas qui nous intéresse :

$$(V.23) \quad W'_{3/2\ 1/2} = W'_{-1/2\ -3/2} = \frac{3}{4} W'_{1/2\ -1/2} = \frac{3}{4} W' = \frac{3}{2} \gamma_s^2 H_2^2 T_{2_S}$$

Ces probabilités n'intéressent que les transitions à un quantum et une nouvelle analyse des équations d'évolution des populations (V.15) peut être conduite en leur présence. Le résultat montre que le temps de relaxation du chlore est modifié par suite de l'existence des transitions induites :

$$(V.24) \quad T'_{1_S} = \frac{T_{1_S}}{1 + \gamma_s^2 H_2^2 T_{1_S} T_{2_S}}$$

On admet habituellement que $T_{1_S} = T_{2_S}$ /13/.
Dans ces conditions si T_{1_S} est suffisamment long et H_2 intense pour que $\gamma_s^2 H_2^2 T_{1_S}^2$ devienne comparable à l'unité, il sera possible de donner à T'_{1_S} des valeurs inférieures à T_{1_S}. En opérant en haute résolution on doit pouvoir déceler une diminution du rôle des interactions scalaires soit sur la largeur de raie, soit sur $T_{1\rho}$, protoniques. En effet lorsque le champ H_1 utilisé pour mesurer $T_{1\rho}$ est tel que $\gamma_H^2 H_1^2 T'^2_{1_S} \ll 1$ nous aurons compte tenu de l'étude précédente :

$$(V.25) \quad [T_{1\rho}]^{-1}_{H\ CSC} = [T_2]^{-1}_{H\ CSC} = \frac{4\pi^2}{3} J^2_{H-S}\ S(S+1)\ \frac{T_{1_S}}{1 + \gamma_s^2 H_2^2\ T_{1_S}^2}$$

où J est la constante de couplage proton-spin S.

V.3.2. Expériences de découplages hétéronucléaires $\{^{35}Cl\}$ - ^1H

Nous avons modifié une sonde V 4333 A du spectromètre HA 100 de manière à y installer une bobine de découplage /21/ accordée à la fréquence de ^{35}Cl (9,7983 MHz). Etant donnée l'intensité nécessaire pour l'obtention d'une irradiation suffisante nous avons

utilisé un puissant générateur (Rhode et Schwartz SK 040/321, 400 W, 2-18 MHz). La bobine a été accordée à l'aide de circuits capacitifs placés dans un boîtier métallique situé en arrière de la sonde. L'intérieur de celle-ci est refroidi constamment par une circulation d'azote détendu. L'élévation de température n'excède pas 5°C au niveau de l'échantillon si l'on prend cette précaution.

La valeur du champ H_2, composante tournante dans le sens de la précession de Larmor du chlore 35 peut atteindre une dizaine de gauss. La détermination de l'amplitude de H_2 présente des difficultés. Nous l'avons mesurée à partir du flux induit dans des bobines et par des méthodes de résonance /22/. La concordance entre ces deux méthodes est de l'ordre de $\pm$ 10 % que nous retiendrons comme incertitude sur H_2. Par contre la stabilité de H_2 est excellente au cours des expériences ainsi qu'il est vérifié par contrôle : petite bobine montée à la place du "paddle" grossier de couleur bleue.

A l'échantillon de trichlorosilane pur sont ajoutées quelques gouttes de T.M.S. qui servent de référence interne et environ 5 % en volume de benzène dont la largeur de raie permet de tester l'importance de l'inhomogénéité du champ directeur. Les tubes sont évidemment scellés après désoxygénation. Le temps de relaxation a été déterminé préalablement pour séparer la contribution scalaire dans le mécanisme de relaxation $T_{1\rho}$ /23/. Nous avons obtenu 85 $\pm$ 1 s par méthode classique de passage adiabatique. Cette valeur notablement plus courte que dans le produit pur (120 s) peut provenir de l'influence du benzène et on peut songer à la possibilité d'existence de complexes bimoléculaires.

V.3.3. Résultats et discussions.

a. Mesures de la largeur de raie protonique.

Les résultats apparaissent sur la table V.7. Lors de chaque mesure il est nécessaire d'effectuer une correction d'inhomogénéité. Les mesures ont été successivement faites en présence de découplage puis en décalant légèrement la fréquence d'irradiation

de façon à opérer dans des conditions voisines pour mesurer L_1, L_2 et L_3 (cf table V.7).

H_2 (gauss)	L_1 (Hz)	L_2(Hz)	L_3 (Hz)	$T_1\ ^{35}Cl$ (μs)	$J_{^{35}Cl-^1H}$ (Hz)
2,25	0,875	0,790	0,400	111	9,3
3,5	0,925	0,770	0,450	97	9,9
4,1	0,895	0,690	0,420	110	9,3
4,8	1,04	0,810	0,565	108	9,4
4,9	0,930	0,700	0,455	112	9,25
5,2	1,00	0,760	0,525	126	8,75
5,6	0,885	0,635	0,410	119	9
6,2	0,930	0,665	0,455	112	9,25
6,5	0,975	0,705	0,500	113	9,2

Table V.7. Variation de la largeur de raie protonique de Si H Cl_3 pour différentes valeurs de H_2. L_1 largeur en absence d'irradiation, L_2 en présence d'irradiation, L_3 largeur d'inhomogénéité.

Les résultats précédents montrent que l'élargissement d'inhomogénéité n'a pas pu être maintenu constant d'une expérience à une autre.

L'analyse des résultats se complique du fait de l'existence des deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl du chlore dont l'abondance est dans un rapport 3 à 1 et qui présentent des temps de relaxation et des constantes de couplage différents. Compte tenu du fait qu'il y a quatre types de molécules Si H $^{35}Cl_3$, Si H $^{35}Cl_2$ ^{37}Cl, Si H $^{35}Cl^{37}Cl_2$ et Si H $^{37}Cl_3$ de poids statistiques respectifs $\frac{27}{64}$, $\frac{27}{64}$, $\frac{9}{64}$ et $\frac{1}{64}$ la fonction "forme de raie" du proton a été écrite de la manière suivante :

$$h(\Delta\omega) = \frac{27}{64} \cdot \frac{[T_2']_{555}}{1 + \Delta\omega^2\ [T_2']^2_{555}} + \frac{27}{64} \cdot \frac{[T_2']_{557}}{1 + \Delta\omega^2\ [T_2']^2_{557}} \qquad (V.26)$$

$$+ \frac{9}{64} \cdot \frac{[T_2']_{577}}{1 + \Delta\omega^2\ [T_2']^2_{577}} + \frac{1}{64} \cdot \frac{[T_2']_{777}}{1 + \Delta\omega^2\ [T_2']_{777}}$$

avec :

$$(V.27)\quad \left|\begin{array}{l} [T_2']^{-1}_{555} = n^{-1}\ [T_2]^{-1}_{555} + T_2^{*\,-1} \\ [T_2']^{-1}_{557} = \frac{2}{3}\, n^{-1}\ [T_2]^{-1}_{555} + \frac{1}{3}\ [T_2]^{-1}_{777} + T_2^{*\,-1} \\ [T_2']^{-1}_{577} = \frac{1}{3}\, n^{-1}\ [T_2]^{-1}_{555} + \frac{2}{3}\ [T_2]^{-1}_{777} + T_2^{*\,-1} \\ [T_2']^{-1}_{777} = [T_2]^{-1}_{777} + T_2^{*\,-1} \end{array}\right.$$

où

$$(V.28)\quad \left|\begin{array}{l} [T_2]^{-1}_{555} = 15\ \pi^2\ J^2_{^{35}Cl\text{-}^{1}H}\ \ T_{1\ ^{35}Cl} \\ [T_2]^{-1}_{777} = 15\ \pi^2\ J^2_{^{37}Cl\text{-}^{1}H}\ \ T_{1\ ^{37}Cl} \end{array}\right.$$

$$\text{et} \quad n = 1 + \gamma^2_{^{35}Cl}\ H_2^2\ T_{1\ ^{35}Cl}^2$$

tandis que T_2^* représente l'effet de l'inhomogénéité du champ directeur.

Le temps de relaxation d'un noyau quadrupolaire soumis essentiellement à l'effet d'un gradient de champ électrique moléculaire est inversement proportionnel au carré de son moment quadrupolaire. La constante de couplage avec un noyau de spin 1/2 est proportionnelle à son rapport gyromagnétique. Ainsi les relations théoriques /13/ $T_{1\ ^{37}Cl} / T_{1\ ^{35}Cl} = 1{,}64$ et $J_{^{35}Cl} / J_{^{37}Cl} = 1{,}20$ conduisent à $[T_2]_{777} = 1{,}14\ [T_2]_{555}$. En absence d'irradiation, c'est-à-dire lorsque n = 1, l'expression (V.26) permet le calcul de $[T_2]_{555}$ à condition de connaître T_2^*. L'étude peut être faite pour toute valeur de T_2^* obtenue grâce à l'observation de la résonance du benzène présent dans l'échantillon. La valeur moyenne de $[T_2]_{555}$ a alors été trouvée égale à 0,705 s. Il est ensuite possible de

calculer la valeur de la constante de couplage $J_{^{35}Cl-^{1}H}$ en partant de la relation (V.28). Cette étude aboutit aux résultats suivants :

$$T_{1\ ^{35}Cl} = (112 \pm 9)\ \mu s \qquad J_{^{35}Cl-^{1}H} = (9,3 \pm 0,3)Hz$$

$$T_{1\ ^{37}Cl} = (185 \pm 15)\mu s \qquad J_{^{37}Cl-^{1}H} = (7,75 \pm 0,25)Hz$$

L'incertitude correspond à la dispersion des valeurs de la table V.7, mais nous rappelons que l'erreur systématique principale est due à l'incertitude sur la valeur de H_2. Les quantités se rapportant au chlore 37 sont obtenues en utilisant les relations théoriques précitées puisque les mesures portent sur ^{35}Cl uniquement.

b. Mesures de $T_{1\rho}$.

En raison de la présence des isotopes 35 et 37 la décroissance de l'aimantation du proton dans le référentiel tournant n'est pas exponentielle.

$$(V.29) \qquad \frac{M(t)}{M_o} = \frac{27}{64} \exp\left(-t/[T_{1\rho}]_{555}\right) + \frac{27}{64} \exp\left(-t/[T_{1\rho}]_{557}\right)$$

$$+ \frac{9}{64} \exp\left(-t/[T_{1\rho}]_{577}\right) + \frac{1}{64} \exp\left(-t/[T_{1\rho}]_{777}\right)$$

Néanmoins les courbes en coordonnées semilogarithmiques montrent que cette décroissance est assimilable à une exponentielle unique à l'exception de la région où $M(t) / M_o \leq 0,3$. Il est donc possible de prendre pour expression de la constante de cette évolution une valeur pondérée sur les différentes répartitions isotopiques moléculaires du chlore :

$$(V.30) \qquad \left\langle \frac{1}{T_{1\rho}} \right\rangle_H = 5\pi^2 \left\{ \frac{144}{64} J^2_{^{35}Cl-^{1}H}\ T_{1\ ^{35}Cl} + \frac{48}{64} J^2_{^{37}Cl-^{1}H}\ T_{1\ ^{37}Cl} \right\}$$

Cette approximation suppose que les quantités $[T_{1\rho}]_{555}$, $[T_{1\rho}]_{557}$, $[T_{1\rho}]_{577}$, $[T_{1\rho}]_{777}$ sont très voisines. Ceci est acceptable lorsque

H_2 est nul puisque les deux valeurs extrêmes $[T_{1\rho}]_{555}$ et $[T_{1\rho}]_{777}$ ne diffèrent que d'un facteur théorique de 1,14. Il n'est pas possible dans l'analyse des résultats de séparer les différentes contributions comme cela a été fait lors de l'étude de la largeur de raie. Les calculs ont été faits en considérant (V.30). Relation utilisée déjà au § V.1.

Les résultats sont alors indiqués sur la table (V.8) où la première valeur de $T_{1\ ^{35}Cl}$ a été obtenue en prenant $J_{^{35}Cl-^{1}H} = 9,3$ Hz résultat de l'expérience précédente.

L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant.

H_2 (gauss)	$T_{1\rho}$ mesuré (s)	$T_{1\rho}$ scalaire (s)	$T_{1\ ^{35}Cl}$ (μs)	$J_{^{35}Cl-^{1}H}$ (Hz)
0	0,670	0,68	111	
2,6	0,930	0,94	114	9,2
3,8	1,01	1,02	110	9,35
4,7	1,32	1,34	114	9,2
5,5	1,40	1,42	117	9,05
6,4	1,80	1,53	105	9,6

Table V.8. Variations de $T_{1\rho}$ pour différentes valeurs du champ d'irradiation de ^{35}Cl. Expérience V.3.3.b

La technique employée pour mesurer indirectement en haute résolution le temps de relaxation du chlore et la constante de couplage avec le proton, donne des résultats en très bon accord avec la méthode directe. (§ V.2.1).

Elle montre que la spectrométrie de haute résolution présente dans ce cas des possibilités d'analyse intéressante. Toutefois la difficulté de l'expérience conduirait à un travail très long si l'on voulait opérer en fonction de la température et nous ne l'avons pas entreprise. La mesure du temps de corrélation de réorientation de la direction Si - Cl a été ainsi réalisée à 30 °C, donnant $\tau_{\theta 2'} = (1,60 \pm 0,15)\ 10^{-12}$ s, valeur légèrement supérieure à celle qui provient de la résonance directe du chlore 35.

V.4. Interprétation des résultats expérimentaux à partir des modèles de mouvements moléculaires.

Nous nous proposons essentiellement de mettre en évidence l'anisotropie de réorientation de la molécule Si H Cl_3 et de voir comment s'applique le modèle de diffusion généralisé de Gordon /24/ qui prévoit des effets inertiels lorsque la température s'élève. Nous pourrons d'autre part étudier le mécanisme de spin-rotation qui intervient au niveau du silicium 29. Nous procéderons à une détermination approchée des constantes de spin-rotation $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{/\!/}$, grandeurs encore peu connues dans le cas du Silicium 29. Les résultats montreront que la relation de Hubbard /4/ - relation V.2 -, si elle est assez suivie à basse température doit être modifiée à mesure que l'on approche du point critique, ce qui est conforme au modèle de diffusion généralisée.

Mais auparavant nous effectuerons une étude rapide des contributions inter- et intra- de type EXT dans les relaxations du proton et du Silicium 29.

V.4.1. Relaxation inter- et intramoléculaire d'origine dipolaire dans la relaxation du proton et du silicium 29.

Le temps de relaxation du pic central protonique est a priori essentiellement déterminé par la relaxation dipolaire intramoléculaire avec les noyaux de chlore et intermoléculaire avec les noyaux de chlore et d'hydrogène.

Les relations donnant ces contributions ont été établies au chapitre III. soit

$$(V.31)\qquad [T_1]^{-1}_{\text{intra H}} = 15\ \gamma_H^2 \hbar^2 \{0,75\ \gamma^2_{^{35}Cl} + 0,25\ \gamma^2_{^{37}Cl}\} d^{-6}_{H\text{-}Cl} \tau_{\theta 2''}$$

$$(V.32)\qquad [T_1]^{-1}_{\text{inter H}} = \frac{\pi\ \gamma_H^2 \hbar^2}{4\ a\ D_S}\ (\gamma_H^2 + 10\{0,75\ \gamma^2_{^{35}Cl} + 0,25\ \gamma^2_{^{37}Cl}\})$$

Dans les relations donnant la contribution dipolaire intramoléculaire $\tau_{\theta 2''}$ représente le temps de corrélation de la réorientation de la direction H - Cl. L'angle θ n'est évidemment pas le même que celui qui est déterminé par la direction Si-Cl. Cependant les

expériences sur la relaxation du chlore 35 nous ayant conduits aux valeurs de $\tau_{\theta 2'}$ correspondant à la réorientation de l'axe Si-Cl, un bon ordre de grandeur pour $[T_1]^{-1}_{\text{intra H}}$ sera obtenu en confondant en première approximation $\tau_{\theta 2'}$ avec $\tau_{\theta 2''}$. Les résultats reportés sur la table (V.9) montrent que cette contribution est faible.

La relation (V.32) donnant la contribution dipolaire intermoléculaire a été obtenue en utilisant le modèle de Bloembergen, Purcell et Pound /1/, elle est identique à celle qui a été utilisée récemment par Gillen, Douglass, Malmberg et Maryott dans l'étude de $C Cl_3 F$ /25/. Dans ce cas elle interprète particulièrement bien la relaxation du fluor entre - 40°C et - 120 °C. Il faut noter que la formule établie diffère de la relation indiquée par Abragam /14/ et utilisée notamment par Powles et Collaborateurs /26/ - dans ce cas il faut remplacer le coefficient 1/4 par 1/5. /27/. Cette différence provient de l'utilisation de la fonction de corrélation des solutions de l'équation de diffusion /26/.

Température °C	$(T_1)^{-1}_{\text{intra}} \times 10^3$ (s^{-1})	$(T_1)^{-1}_{\text{inter}} \times 10^3$ (s^{-1})	T_1 calc (s)	T_1 obs (±3%) (s)
70	0,15	1,5	606	99
60	0,16	1,6	568	108
52	0,17	1,7	534	117
30	0,2	2	454	120
20	0,21	2,4	385	110
10	0,24	2,9	322	95
0	0,26	3,0	307	84
-10	0,3	4	232	84
-20	0,34	4,7	200	65
-35	0,41	5,1	155	55
-40	0,44	6,7	140	48
-46	0,49	8,1	122	40
-63	0,61	10	94	29
-80	0,9	23	42	18
-100	1,4	32	30	10,5
-120	2,65	66	15	6,3

Table V.9. Valeurs de T_1 calculées en ne tenant compte que des interactions dipolaires et valeurs observées dans la relaxation protonique de $^{28}Si\ ^{1}H\ Cl_3$.

Les valeurs de a, N et D_S nécessaires au calcul ont été extrapolées pour 70, 60, 52, -60, -80, -100 et -120°C à partir des résultats de la table V.2.
Nous obtenons à partir de (V.31) et (V.32) les relations pratiques

$$\text{(V.33)} \quad \left| \begin{array}{l} (T_1)^{-1}_{intra} = 1{,}45 \cdot 10^{8}\ \tau_{\theta 2'}\ s^{-1}, \text{ avec} \\ \qquad \tau_{\theta 2'} = 9{,}8.10^{-14} \exp(1{,}6\ (\text{kcal/mole})/RT) \\ (T_1)^{-1}_{inter} = 4{,}87.10^{-37}\ \frac{N}{a\ D_S}\ s^{-1}. \end{array} \right.$$

Les valeurs de $\tau_{\theta 2'}$ sont celles obtenues en V.2. et extrapolées pour les points de température extrême. Il en est de même pour les valeurs de N, a et D_S.

La table V.9 montre clairement que les mécanismes envisagés pour calculer T_1, mécanismes dipolaires uniquement, sont insuffisants pour rendre compte des temps de relaxation expérimentaux.

Ceci nous amène à passer en revue les différents mécanismes de relaxation dont il n'a pas été tenu compte et qui pourraient intervenir :
L'effet d'anisotropie ne peut être retenu car il conduirait à une contribution parfaitement négligeable. Par contre on peut constater que le mécanisme de spin-rotation joue un rôle non négligeable dans la relaxation du proton puisqu'on assiste au-dessus de 30°C à une diminution du T_1 protonique, phénomène caractéristique de l'apparition de ce mécanisme.

Nous n'avons pas élevé la température au-delà de 70°C - par crainte de voir le tube exploser - mais, aux basses températures les valeurs théoriques et expérimentales devraient se rejoindre, car à ce moment les interactions dipolaires sont prédominantes. Or il n'en est rien,ce qui signifie que la spin-rotation est insuffisante à elle seule pour expliquer les $[T_1]_{obs}$. Il reste d'autres causes susceptibles d'expliquer cet écart. Tout d'abord la présence d'oxygène résiduel /28/. Nous ne retiendrons pas cette possibilité puisque des échantillons préparés sous des vides allant de 10^{-4} à 10^{-6} mm Hg donnent les mêmes temps de relaxation Par contre les échantillons contenant 5 % en volume de T.M.S. pour la stabilisation en mode HA , nous pensons que les protons de la référence peuvent intervenir pour une part dans la relaxation.

Comme aucune de ces différentes tentatives d'explications ne permettait de rendre compte de l'écart persistant entre la théorie et l'expérience nous avons mis en cause le calcul de l'interaction dipolaire intermoléculaire - chapitre III - qui fait intervenir la distance minimale d'approche proton-proton, grandeur particulièrement déterminante dans l'expression (V. 32). En effet le modèle suppose /1/ que le noyau intéressé est placé au centre d'une sphère de rayon a et qu'il interagit avec un autre noyau situé au centre d'une sphère identique qui vient en contact avec la première sphère. La distance minimale d'approche est ainsi 2a, où a est le rayon de la sphère. Pour le proton cette description est vraiment approximative car il occupe une position écartée du centre de gravité moléculaire - lequel est à 0,3 $\mathring{A}$ du centre du triangle formé des atomes de chlore. De même l'environnement électronique plus dense autour du chlore, rend l'approche plus facile du côté du proton. Enfin on peut mettre en cause la valeur du facteur de microviscosité - $f_t = 0,5$. Si ce facteur était pris égal à 1 - modèle de Stokes non modifié - les valeurs de D_S seraient deux fois plus faibles, il en serait de même pour les valeurs de T_1. En résumé aucune des explications avancées ne suffit à elle seule pour expliquer la valeur relativement courte du temps de relaxation observé et c'est bien plutôt à l'ensemble de ces explications qu'il faut avoir recours. De toute façon on retiendra de cette discussion combien, de façon générale, l'interprétation directe du temps de relaxation $(T_1)_{inter}$ est un problème délicat /25/, et nous voyons que seul un ordre de grandeur peut être théoriquement évalué. Il est toutefois évident que la connaissance des paramètres de spin-rotation de l'hydrogène, permettrait d'approcher mieux les valeurs expérimentales. La détermination du temps de relaxation protonique est ici nécessaire pour l'obtention du paramètre W'_A utilisé dans l'effet isotopique. Il permet l'extraction du terme R_{dd} à partir des constantes de temps d'évolution, ce qui conduit ensuite à une valeur sûre du temps de corrélation de la réorientation de la direction AX sans qu'il soit fait appel à des considérations hydrodynamiques. De même la valeur de $\tau_{\theta 2}$, extraite de l'étude d'une interaction considérée comme essentielle - relaxation d'un noyau quadrupolaire

dans un gradient de champ - sera plus satisfaisante.

Montrons que dans la relaxation du silicium tout comme dans celle de l'hydrogène, les mécanismes dipolaires ne suffisent pas à expliquer les temps de relaxation observés, c'est à-dire que les valeurs de W'_X obtenues pour le silicium 29 sont grandes vis-à-vis de la contribution des termes dipolaires inter et intra calculées par une méthode identique à la précédente et où le silicium remplace cette fois le proton et $\tau_{\theta 2}$, prend sa juste place :

$$(V.34)\quad \left| \begin{array}{l} (W'_X)_{intra} = \frac{15}{2}\,\gamma_{Si}^2\,\hbar^2(0{,}75\,\gamma_{^{35}Cl}^2 + 0{,}25\,\gamma_{^{75}Cl}^2)\,d_{Si\text{-}Cl}^{-6}\,\tau_{\theta 2}, \\ (W'_X)_{inter} = \frac{1}{2}\,\frac{\pi\,\gamma_{Si}^2\,\hbar^2\,N}{4\,a\,D_S}\,(\gamma_H^2 + 10\{0{,}75\gamma_{^{35}Cl}^2 + 0{,}26\gamma_{^{37}Cl}^2\}) \end{array} \right.$$

Les valeurs obtenues -table V.10 - sont très faibles et aux températures élevées surtout de telles interactions ne peuvent être à l'origine de la relaxation de ^{29}Si. Les deux facteurs essentiels qui doivent être envisagés sont pour le mécanisme EXT. l'interaction de spin-rotation et le mécanisme DD obtenus directement à partir de l'effet isotopique. On remarque justement que le procédé permet de séparer - bien qu'avec une incertitude finale assez importante - le terme R_{dd} plus petit que le terme W'_X. Seul l'examen des effets Overhauser (PHNOE et THNOE) permet cette distinction.

Enfin signalons que dans ces conditions, le formalisme utilisé pour obtenir la matrice de relaxation - chapitre III - est entièrement satisfaisant dans la mesure où les corrélations entre deux interactions sont faibles et parce qu'aux températures utilisées, l'interaction de spin-rotation réalise presque entièrement le mécanisme EXT du Silicium 29. (Pour $T \geq 60°C$).

Température °C	$W'_{intra} \times 10^3$ (s^{-1})	$W'_{inter} \times 10^3$ (s^{-1})	$(W'_{inter} + W'_{intra}) \times 10^3$ (s^{-1})	$W'_{X\ obs} \times 10^3$ (s^{-1})
70	0,082	0,032	0,054	34 ± 2
60	0,024	0,033	0,057	38 ± 2
52	0,027	0,034	0,061	20 ± 2
30	0,030	0,040	0,070	16 ± 1
20	0,034	0,048	0,082	14 ± 2
10	0,037	0,058	0,095	14 ± 2
0	0,040	0,060	0,100	12 ± 2
-10	0,046	0,080	0,126	9 ± 1
-20	0,053	0,095	0,148	9 ± 1
-35	0,065	0,106	0,171	10 ± 2
-40	0,069	0,14	0,209	9 ± 2
-46	0,075	0,16	0,235	8 ± 2
-63	0,094	0,20	0,294	9 ± 3

Table V.10. Comparaison entre les valeurs de W'_X déterminées théoriquement (en ne tenant compte que des interactions dipolaires) et observées pour le silicium 29 de $SiHCl_3$

$$W'_{intra} = 0,225.10^8\ \tau_{\theta 2'}\quad s^{-1}$$

$$W'_{inter} = 0,98.10^{-38}\ \frac{N}{a\ D_S}\quad s^{-1}$$

Au-dessous de -63°C les valeurs expérimentales ne seront pas utilisées car trop imprécises. cf. table IV.12.

V.4.2. Anisotropie de réorientation de $Si\ H\ Cl_3$.

Comme nous venons de le remarquer les temps de corrélation $\tau_\perp$ et $\tau_{\theta 2'}$ sont déterminés à partir de mesures directes des interactions auxquelles ils correspondent et non à partir de raisonnements basés sur des considérations hydrodynamiques. On peut alors déterminer les constantes de diffusion si on connaît les relations qui les relient aux temps de corrélation ; c'est dire qu'il faut effectuer deux mesures sur deux interactions dirigées différemment. Si la molécule est une toupie symétrique ;

$$(V.35)\quad \left| \begin{array}{l} \tau_{\perp} = 1/6\ D_{\perp} \\ \tau_{\theta 2'} = \dfrac{(3\cos^2\theta - 1)^2}{24\ D_{\perp}} + \dfrac{3\sin^2\theta\cos^2\theta}{5\ D_{\perp} + D_{/\!/}} + \dfrac{3\sin^4\theta}{4(2D_{\perp} + 4D_{/\!/})} \end{array} \right.$$

Dans le cas du trichlorosilane où l'interaction qui a permis de déterminer $\tau_{\theta 2'}$ se faisait suivant la direction Si-Cl nous avons $\theta = 108{,}32°$ et nous sommes conduits à la relation pratique :

$$(V.36)\quad 4\,r^2 + \left(22 - \frac{1677}{\tau_{\theta 2'}\, D_{\perp}\, 10^3 - 3{,}44}\right) r + \left(10 - \frac{3579}{\tau_{\theta 2'}\, D_{\perp}\, 10^3 - 3{,}44}\right) = 0$$

où $r = D_{/\!/} / D_{\perp}$, et qui permettra de déterminer $D_{/\!/}$ une fois $\tau_{\theta 2'}$ et $D_{\perp}$ connus à toutes températures. Les calculs montrent qu'une seule racine de l'équation (V.36) convient, car positive. On doit évidemment remarquer que l'estimation de $D_{/\!/}$ est obtenue avec une incertitude assez importante (environ $\pm$ 20 %). Néanmoins les résultats concernant le paramètre r sont significatifs et montrent que $D_{/\!/} > D_{\perp}$ pour toutes les températures étudiées.

Température °C	1000/T	$R_{dd}\ 10^3$ (s^{-1})	$\tau_{\perp}\ 10^{12}$ (s)	$D_{\perp}\ 10^{-10}$ (cm^2/s)	$\tau_{\theta 2'}, 10^{12}$ (s)	r	$\tau_{/\!/}\ 10^{12}$ (s)	$D_{/\!/}\ 10^{-10}$ (cm^2/s)
70	2,92	≃ 3	1,3	12,8	1,0	1,4	0,9	18,5
60	3,00	4	1,75	9,5	1,08	1,8	1	16
52	3,08	3,5	1,5	11,1	1,18	1,3	1,15	14
30	3,30	4,5	2	8,3	1,37	1,6	1,25	13
20	3,42	5,5	2,4	6,9	1,49	1,8	1,33	12,5
10	3,53	6	2,6	6,4	1,63	1,8	1,44	11,5
0	3,66	7	3	5,6	1,80	1,7	1,76	9,4
-10	3,80	9	3,9	4,2	2,06	2,4	1,63	10
-20	3,95	9	3,9	4,2	2,32	2	1,95	8,5
-35	4,20	11	4,8	3,5	2,83	1,7	2,8	6
-40	4,28	11	4,8	3,5	3,04	1,8	2,7	6,8
-46	4,40	10	4,4	3,8	3,32	1,8	2,5	6,8
-63	4,70	16	4,7	3,5	4,2	1,7	2,8	6
-80	5,18	≃37	16	1,05	6,2	2,9	5,5	3
100	5,75	≃98	43	0,4	10	2	22	0,8
120	6,55	≃135	59	0,3	18	2,6	23	0,7

Table V.11. Evaluation du rapport $r = \frac{D_{/\!/}}{D_{\perp}}$ et des paramètres $\tau_{/\!/}$ et $D_{/\!/}$ dans le trichlorosilane. Les valeurs de $r \neq 1$, mettent en évidence l'anisotropie de réorientation. $\tau_{\theta 2'}$ est obtenu par extrapolation pour les régions de température où ce paramètre n'a pas été obtenu par l'étude de la résonance de ^{35}Cl. ($\tau_{\theta 2'} = 9{,}8\ 10^{-14}\ \exp(1{,}6\ (kcal/mole)\ /\ RT)$ s.).

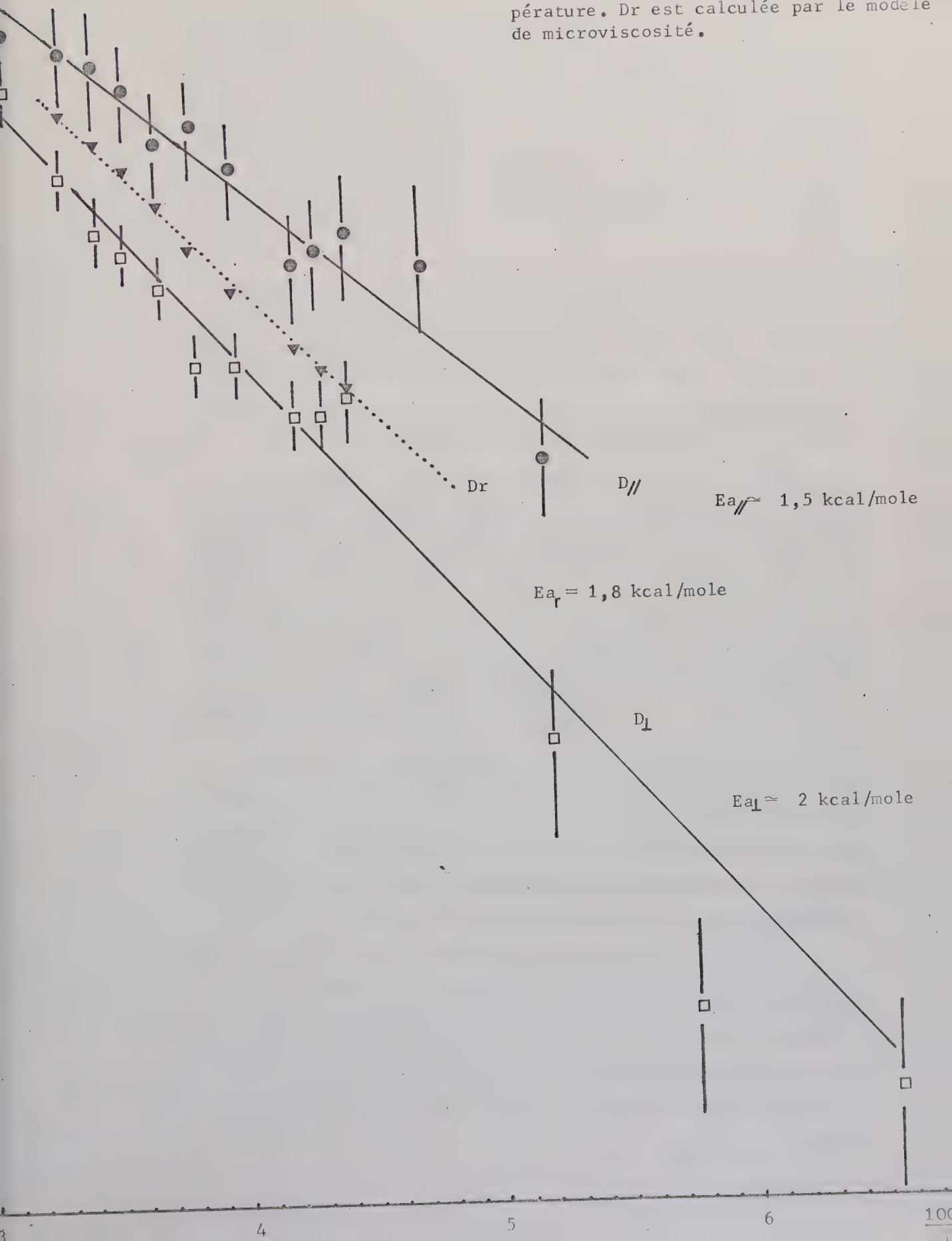


Figure V.4. Variations des constantes de diffusion rotationnelle avec l'inverse de la température. Dr est calculée par le modèle de microviscosité.

Discussion sur la nature des mouvements moléculaires.

Les résultats obtenus par cette méthode amènent un certain nombre de remarques.

Plaçons-nous à la température ordinaire, les valeurs de r à 30°C, 20°C et 10°C montrent que le mouvement est près de deux fois plus rapide autour de l'axe de symétrie qu'autour d'un axe perpendiculaire. Si l'on tient compte des distances internucléaires indiquées sur la table V.1, on constate que la molécule $Si\ H\ Cl_3$ est une toupie symétrique aplatie à caractère "oblate" et dans ce cas on s'attendrait à ce qu'elle tournât plus vite autour de l'axe de plus faible moment d'inertie c'est-à-dire autour d'une direction perpendiculaire à son axe de symétrie. Or c'est précisément le contraire que l'on observe et cette observation rejoint une remarque déjà faite par plusieurs auteurs à savoir que d'une façon générale le mouvement autour de l'axe de symétrie est le plus rapide. A ce jour on connaît une seule exception, il s'agit de la molécule $B\ Cl_3$ /8/.

Pour expliquer ce phénomène on pourrait, comme pour le chloroforme envisager l'existence de complexes bimoléculaires créés par des liaisons hydrogène. L'étude du déplacement chimique du proton dans un solvant inerte /29/ montre que ce n'est pas le cas puisque contrairement à ce qui se passe pour le chloroforme /5/ le déplacement chimique ne change pas avec la concentration. On doit alors envisager l'interaction mutuelle des moments dipolaires qui tendent à s'aligner les uns sur les autres, phénomène qui a des conséquences différentes sur $D_\perp$ et $D_{/\!/}$. En particulier aux basses températures la quantité r doit être plus élevée qu'aux fortes températures. On observe en effet les valeurs les plus faibles au dessus de 30 °C. En dépit de l'imprécision des constantes de diffusion, notamment de $D_{/\!/}$, on constate que les variations de ces deux termes avec la température sont différentes. Figure V.4.

En admettant une loi du type Arrhenius pour ces deux grandeurs on obtient une énergie d'activation de l'ordre de 1,5 kcal/mole pour $D_{/\!/}$, et de l'ordre de 2 kcal/mole pour $D_\perp$. La réorientation de la direction du moment dipolaire de la molécule demande donc une énergie plus grande, et son temps de corrélation sera en général le plus long pour cette première raison.

La réorientation d'une direction perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule est par contre plus rapide. Or lorsque la température s'élève l'énergie cinétique moyenne de rotation augmente, mais augmente aussi le nombre de collisions. Par conséquent toute réorientation pourrait être difficile, donc lente, en raison de ces chocs qui, agissant de manière aléatoire retarderaient la réorientation. Si la réorientation est plus rapide lorsque la température s'élève, c'est donc que tous les chocs ne présentent pas la même efficacité, en raison de l'inertie même de la molécule. Cette notion de chocs efficaces est signalée par Maryott, Malmberg et Gillen /30/.

Avant d'aller plus loin dans la discussion concernant les effets d'inertie, il faut aussi examiner dans quelle mesure le mouvement est de nature diffusionnelle.

V.4.3. Diffusion rotationnelle et effets d'inertie dans $Si\,H\,Cl_3$.

Une manière très simple de vérifier que le trichlorosilane pur est justiciable d'un modèle de diffusion classique pour une réorientation donnée est d'utiliser le test χ de Huntress/5//31/. Pour cela nous comparerons le temps de corrélation de réorientation autour d'une direction donnée avec la période moyenne du rotateur libre. Nous utiliserons la méthode originale de Huntress /5/ où l'on évalue par équipartition l'inverse de la pulsation moyenne des rotateurs libres, soit τ_f.

$$\tau_{f\perp} = \left(\frac{I_\perp}{k\,T}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \chi_\perp = \frac{\tau_\perp}{\tau_{f\perp}}$$

(V.37)

$$\tau_{f/\!/} = \left(\frac{I_{/\!/}}{k\,T}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \chi_{/\!/} = \frac{\tau_{/\!/}}{\tau_{f/\!/}}$$

Les valeurs de $\chi_\perp$ et $\chi_{/\!/}$ sont reportées sur la table V.12, où l'on a utilisé les résultats de la table V.11 concernant les valeurs de $\tau_\perp$ et $\tau_{/\!/}$.

Température (°C)	$\tau_{f\perp} \times 10^{12}$ (s)	$\tau_{f//} \times 10^{12}$ (s)	$\chi_\perp$ (rad)	$\chi_{//}$ (rad)
70	0,85	1,17	1,5	0,85
60	0,87	1,19	2	0,9
52	0,88	1,20	1,7	1
30	0,90	1,23	2,2	1,1
20	0,92	1,25	2,6	1,2
10	0,94	1,29	2,8	1,25
0	0,96	1,31	3,1	1,4
-10	0,97	1,33	4	1,55
-20	0,99	1,36	3,9	1,7
-35	1,02	1,40	4,7	2
-40	1,03	1,41	4,7	2,1
-46	1,04	1,42	4,3	2,3
-63	1,08	1,48	4,4	2,7
-80	1,14	1,56	14	4
-100	1,21	1,65	35	6
-120	1,28	1,85	46	10

Table V.12 Test χ pour le trichlorosilane en fonction de la température. Les valeurs de $\tau_{f\perp}$ sont inférieures aux valeurs de τ_f et les valeurs de $\tau_\perp$ sont supérieures aux valeurs de $\tau_{//}$, à fortiori $\chi_\perp > \chi_{//}$

Quelle est la signification de cette quantité χ ?
Si le temps que met une molécule -dans le milieu liquide - pour tourner d'un radian autour de l'axe choisi ($\perp$ ou $//$), et qui vaut $\tau_\perp$ (ou $\tau_{//}$), est beaucoup plus grand que celui qui est nécessaire au rotateur libre, et qui vaut $\tau_{f\perp}$ (ou $\tau_{f//}$) alors la réorientation est une diffusion de type classique, (sauts angulaires de petites amplitudes). Montrons-le de façon simple. /8//32/

En effet si la réorientation est diffusionnelle, le temps de corrélation τ_c ($\tau_\perp$ ou $\tau_{//}$) peut être considéré comme le temps nécessaire pour que l'orientation de la molécule change de un radian. Dans ces conditions le nombre de chocs subis par la molécule et qui le réorientent de un radian est $C = \tau_c / \tau_J$ où τ_J

est le temps de corrélation de spin-rotation défini plus haut -chapitre III - De plus on peut écrire $\tau_c \tau_J = J/6\ kT$. Par conséquent en éliminant τ_J entre ces deux relations et utilisant la définition de χ on obtient $C = 6\ \chi^2$. On peut admettre, la température étant fixée, que la vitesse angulaire de rotation est la même de part et d'autre d'un choc, si bien que l'angle total décrit par direction moléculaire qui se réoriente de un radian est en fait χ. Ce qui permet de calculer l'angle moyen décrit entre deux chocs soit $\alpha_m = \chi/C = (1/6\ \chi)$ radians.

Par exemple, si nous prenons $\chi = 1$ radian, il vient $C = 6$ et $\alpha_m \simeq 10°$.

Si nous admettons par convention que la diffusion est de type classique lorsque les sauts angulaires ne dépassent pas 5° /8/, on aboutit à la distinction plus ou moins arbitraire :

$\chi < 1$	effets d'inertie	$\alpha_m \geq 1$
$1 < \chi < 2$	région intermédiaire	$5° \leq \alpha_m \leq 10°$
$2 < \chi$	région de diffusion	$\alpha_m \leq 5°$

En appliquant ce critère nous constatons que les valeurs de $\chi_\perp$ sont toujours largement supérieures à l'unité et même à 2 tandis que les valeurs de $\chi_{/\!/}$ restent voisines de 1. Les effets d'inertie se manifestent donc davantage dans le mouvement autour de l'axe de symétrie. Ce fait a été observé sur le chloroforme /5/.

Nous pouvons aussi comparer les constantes de diffusion obtenues au § V.4.2. avec celles qui proviennent du modèle hydrodynamique. La formule de Stokes modifiée par Gierer et Wirtz /7/ donne :

$$D_r = \frac{k\ T}{8\ \pi\ \eta\ a^3\ f_r} \qquad \text{(V.38)}$$

où f_r, facteur de microviscosité est voisin de 1/6 (1/6,125 exactement) dans les liquides purs. Les valeurs des grandeurs moléculaires relatives à $Si\ H\ Cl_3$ indiquées au début de chapitre (table V.1), l'utilisation du volume moléculaire M/ρ et le choix d'un coefficient de remplissage de 74 % /33/, conduisent à la relation pratique :

(V.39) $$D_r = 1{,}15\ 10^8 \left(\frac{\rho}{M} \frac{T}{\eta} \right) s^{-1}$$

Les valeurs observées pour la viscosité η permettent les calculs de la table (V.13).

Température (°C)	30	20	10	0	-10	-20	-35	-40	-46	
$D_r \times 10^{-10}$ (s^{-1})	10,4	9,5	8,5	7,6	6,3	5,5	4,5	4,1	3,8	±3%
$D_\perp \times 10^{-10}$ (s^{-1})	8,3	6,9	6,4	5,6	4,2	4,2	3,5	3,5	3,8	±10%
$D_{/\!/} \times 10^{-10}$ (s^{-1})	13	12,5	11,5	9,4	10	8,5	6	6,3	6,8	±20%

Table V.13. Comparaison entre le coefficient de diffusion rotationnelle calculé par le modèle de microviscosité et les valeurs obtenues par relaxation pour le trichlorosilane pur.

On remarque que les valeurs de D_r sont intermédiaires entre les valeurs $D_{/\!/}$ et $D_\perp$ et en général plus proches de ces dernières. Ce fait a aussi été remarqué dans d'autre cas /8/. Ce comportement est en bon accord avec les résultats du text χ qui montre que le mouvement de réorientation autour d'un axe perpendicualire à l'axe de symétrie moléculaire est encore diffusionnel alors que l'autre mouvement présente déjà des effets d'inertie. Cette constatation peut être rapprochée des conclusions de Gillen et Noggle /8/ :

1° Les mouvements de molécules liquides correspondant à la réorientation d'un dipôle - c'est le cas ici - sont dans la limite de la diffusion classique et peuvent être approchés par le modèle de microviscosité.

2° Les rotations qui ne réorientent pas un dipôle sont plus facilement sujettes aux effets d'inertie et les vitesses de réorientation dépendent moins directement des forces de viscosité.

3° La mise en évidence de l'anisotropie de rotation montre que les facteurs essentiels de la réorientation sont surtout dus aux interactions des dipôles entre eux plutôt qu'aux facteurs de forme /34/ ou même aux associations bimoléculaires.

V.4.4. Interaction de spin. Rotation du Silicium 29 dans $SiHCl_3$.

La détermination du paramètre W'_X par effet isotopique montre que la relaxation du silicium 29 est dominée par une interaction qui augmente avec la température qui peut, par conséquent, être attribuée au mécanisme de spin-rotation. L'analyse théorique du chapitre III, permet d'aboutir à une expression, valable pour les molécules toujours symétriques

$$(V.40) \quad W'_{SR} = \frac{4\pi^2 k T}{3 h^2} (2 \mathfrak{G}_{\perp}^2 J_{\perp} \tau_{J\perp} + \mathfrak{G}_{//}^2 J_{//} \tau_{J//})$$

Le calcul des temps de corrélation angulaire $\tau_{J\perp}$ ou $\tau_{J//}$ peut s'effectuer dans le cas de l'hypothèse de diffusion en utilisant la relation de Hubbard (V.2). Il serait évidemment préférable de mesurer τ_J indépendamment de $\tau_{\theta 2}$ mais pour cela il faudrait connaître $\mathfrak{G}_{\perp}$ et $\mathfrak{G}_{//}$ or nous avons déjà indiqué que ces grandeurs s'obtenaient par la technique des faisceaux moléculaires mais qu'elles n'étaient pas connues dans le cas du trichlorosilane.

Toutefois pour avoir une idée du comprtement des temps de corrélation angulaire τ_J on peut faire l'hypothèse d'un mouvement isotrope dans la réorientation de la molécule /25//35/. Il est bien évident que pour le cas qui nous intéresse cette approximation est particulièrement grossière mais elle offre un moyen commode d'estimation des interactions de spin rotation de ^{29}Si. Dans ces conditions nous pouvons écrire :

$$(V.41) \qquad W'_{SR} = \frac{4\pi^2 k T}{h^2} J_m \quad \mathfrak{G}_{eff}^2 \quad \tau'_J.$$

Pour évaluer $\mathfrak{G}_{eff}^2$, faute de pouvoir utiliser la relation $\mathfrak{G}_{eff}^2 = \frac{1}{3}(2 \mathfrak{G}_{\perp}^2 + \mathfrak{G}_{//}^2)$, nous avons utilisé une méthode basée sur la connaissance du déplacement chimique absolu du noyau considéré. Il a été en effet montré que la valeur de $\mathfrak{G}_{eff}$ peut être estimée àpartir de la différence entre la constante d'écran moyenne et le terme de susceptibilité diamagnétique /3/. Les valeurs obtenues par cette méthode concordent assez bien dans le cas du fluor et du phosphore /35/ avec les valeurs obtenues grâce aux faisceaux moléculaires.

Pour mettre en œuvre cette méthode, nous disposions du déplacement chimique du silicium 29 de $^{29}Si - {}^{1}H\ Cl_3$ déterminé par rapport à celui du TMS soit -9,8 ppm/36/. De la même manière, pour un spectromètre utilisant en référence interne les noyaux de fluor du fluorobenzène nous avons pu connaître les fréquences exactes du silicium 29 du TMS et du fluor /37/. A partir de ces données il est facile de déterminer le déplacement chimique absolu du Silicium 29 du trichlorosilane avec une incertitude assez réduite. En effet écrivons

$$\nu_F = \gamma_F H_o(1 - \sigma_F)$$
$$\nu_{Si} = \gamma_{Si} H_o(1 - \sigma_{Si})$$

il vient, pour $\nu_F = 94080723$ Hz, $\nu_{Si} = 19866059$ Hz,
$\gamma_F = 2\pi \cdot 4005{,}5$ rad s^{-1} G^{-1} , $\gamma_{Si} = 2\pi \cdot 1191{,}9$ rad s^{-1} G^{-1}
et $H_o = 23487$ Gauss : $\sigma_{Si} \simeq 225$ ppm pour le silicium du TMS soit environ $\sigma_{Si} \simeq 235$ ppm pour le trichlorosilane. Cette valeur doit être corrigée de la contribution de diamagnétisme calculée par Bonham et Strand /3b/ soit 878 ppm , il vient $\sigma_{para} = -643$ ppm utilisant la relation /3c/ :

$$\sigma_{para} = \frac{e^2 \pi}{6\, m\, c^2\, M\, \mu_N\, \gamma_{Si}} \left(2\zeta_{\perp} J_{\perp} + \zeta_{//} J_{//}\right) \qquad (V.42)$$

où m est la masse de l'électron, M celle du noyau et μ_N le magnéton de Bohr
et en remplaçant /35/ formellement $(2\zeta_{\perp} J_{\perp} + \zeta_{//} J_{//})$ par $3\, J_m\, \zeta_{eff}$ nous obtenons :

$$\zeta_{eff} = -1{,}55\ 10^3\ s^{-1}$$

Ce résultat peut être utilisé pour interpréter le phénomène de spin-rotation du silicium 29 dans le trichlorosilane avec l'hypothèse grossière d'isotropie de rotation. Maintenant se pose le problème de savoir à partir de quel moment la quantité W'_X est entièrement dominée par l'interaction de spin-rotation lorsque s'élève la température. La détermination expérimentale montre que ces valeurs se stabilisent à environ 9.10^{-3} s^{-1} au-dessous de -10°C et jusqu'à -63°C. On peut donc considérer qu'à partir de -10°C, la relaxation EXT du silicium 29 est essentiellement de type spin-rotation. Nous utiliserons les valeurs de W'_X pour

calculer τ_J' en utilisant la relation (V.41). Les résultats figurent sur la table (V.14).

Température (°C)	$W_X' \times 10^3$ (s^{-1})	$\tau_J' \times 10^{12}$ (s)	$\tau_{\theta 2'} \times 10^{12}$ (s)	η
70	34	0,24	1,0	3,9
60	38	0,28	1,08	3,2
52	20	0,15	1,18	5,6
30	16	0,12	1,37	6,5
20	14	0,10	1,49	7,3
10	14	0,10	1,63	6,9
0	12	0,09	1,80	7,3
-10	9	0,07	2,06	8,5

Table V.14. Valeurs du temps de corrélation τ_J estimé sur un modèle isotrope de spin rotation. On a pris $J_m = 444\ 10^{-40}$ g cm^2.

On remarque que le paramètre n défini par

$$n = \frac{J_m}{\tau_{\theta 2'}\ \tau_{J'}\ kT} \qquad (V.43)$$

n'est pas très éloigné de la valeur 6 comme le prévoit la théorie de la diffusion, et qu'il décroît lorsque la température s'élève, comme le prévoit la théorie de diffusion généralisée de Gordon /24/ /38//39/. En dépit des incertitudes relativement grandes qui portent sur ce paramètre les valeurs obtenues montrent que les effets de spin-rotation correspondent bien à l'augmentation de l'amplitude moyenne des sauts angulaires dans la réorientation de la molécule de trichlorosilane. En observant les résultats de la table (V.14), le rapport $\tau_{\theta 2'}/\tau_{J'}$ indique qu'il faut environ 30 chocs pour réorienter la molécule - soit environ un radian- vers 0°C, alors que quatre ou cinq chocs suffisent à partir de 50°C .
Nous avons justement constaté au paragraphe précédent que ce phénomène se manisfestait plus particulièrement au niveau de la réorientation autour de l'axe de symétrie moléculaire.

La détermination des constantes de spin-rotation $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{//}$ ne peut être envisagée de façon très précise mais il est possible d'approcher leur ordre de grandeur par le procédé de l'ellipse /35/. En effet si l'on tient compte de l'expression du temps de relaxation de spin-rotation où l'on a introduit les constantes de diffusion $D_\perp$ et $D_{//}$ /40/

$$(V.44) \qquad (T_1)^{-1}_{SR} = \frac{8\pi}{3h^2}\left(J_\perp^2\ \mathcal{C}_\perp^2\ D_\perp + 2\ J_{//}^2\ \mathcal{C}_{//}^2\ D_{//}\right)$$

en utilisant la relation de Hubbard (V.2), on peut alors définir une ellipse donnant tous les jeux possibles de $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{//}$. Lorsque la température est modifiée, cette ellipse se déforme puisque $D_\perp$ et $D_{//}$ varient, mais cette modification ne permet pas d'effectuer des recoupements conduisant à $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{//}$. Les ellipses sont très peu différentes. Par contre il est possible de tracer sur le même graphique la droite $3\ J_m\ \mathcal{C}_{eff} = 2\mathcal{C}_\perp J_\perp + \mathcal{C}_{//} J_{//}$ dont les intersections avec l'ellipse donnent deux jeux de paramètres $\mathcal{C}_\perp$ et $\mathcal{C}_{//}$.

Cette méthode s'applique lorsque la limite de la diffusion classique est vérifiée puisque (V.44) a été obtenue grâce à la relation classique de Hubbard. Nous l'utiliserons entre -10°C et +52°C en regard des valeurs de n qui figurent sur la table V.14.

Nous aboutirons à un ensemble d'équations du type :

$$(V.45) \qquad \frac{C_\perp^2}{a^2} + \frac{C_{//}^2}{b^2} = 10^6$$

où les valeurs de a et b sont sur la table V.15.

Température (°C)	52	30	20	10	0	-10
a (kHz)	2,54	2,63	2,69	2,79	2,76	2,76
b (kHz)	1,7	1,58	1,51	1,57	1,61	1,36

Table V.15 Paramètres des "ellipses de spin-rotation" pour les températures où le modèle de diffusion classique est vérifié ($n \simeq 6$).

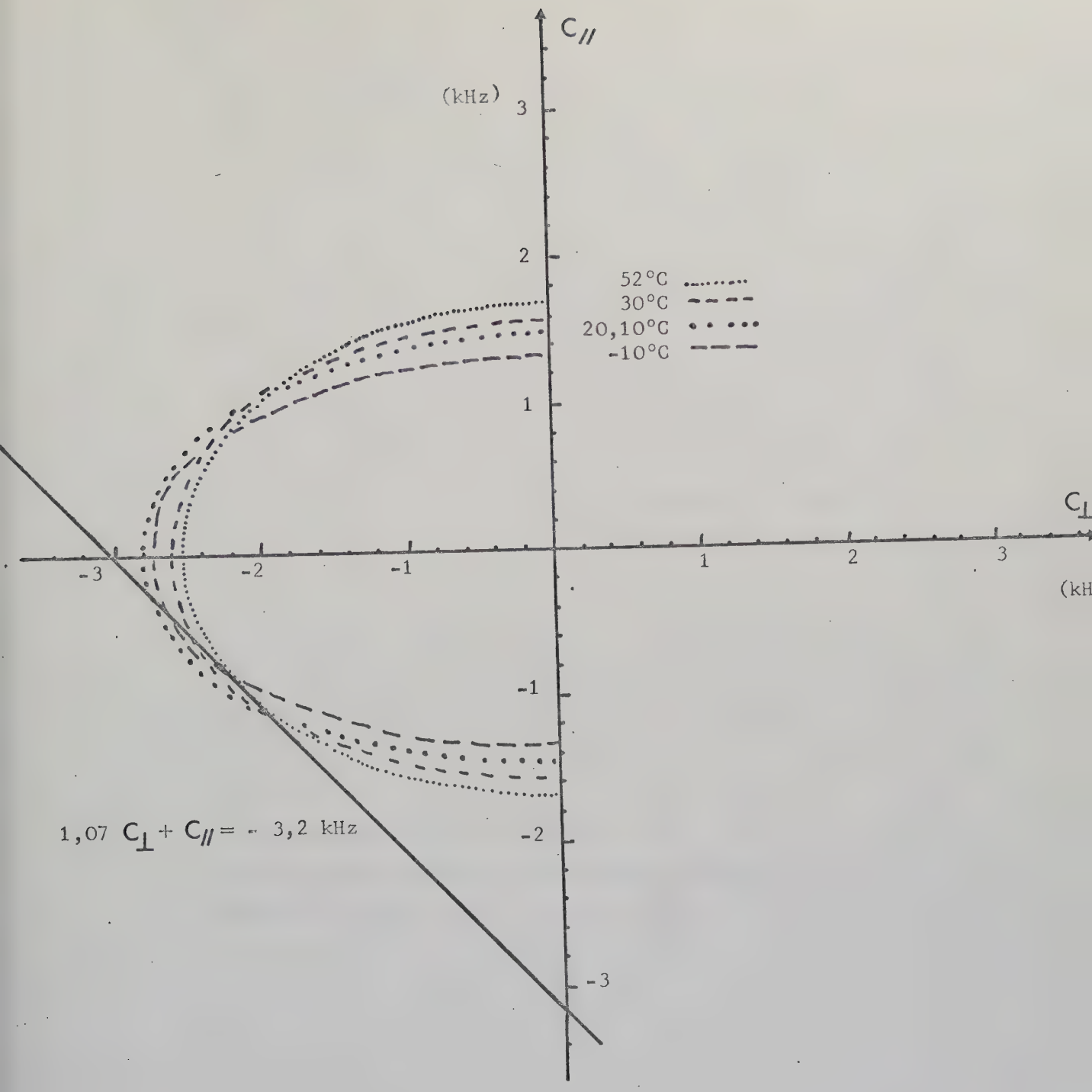


Figure V.5. Estimation des valeurs de $C_{//}$ et $C_{\perp}$ par la "méthode des ellipses".

On constate que la figure V.5. que ces ellipses ne sont pas extrêmement différentes les unes des autres et qu'elles présentent une zone d'intersection pour $|\mathcal{C}_\perp| \simeq 2{,}4$ kHz et $|\mathcal{C}_{//}| \simeq 0{,}6$ kHz. En tenant compte de la contribution du paramagnétisme au déplacement classique - relation (V-42) on obtient une droite d'équation

$$\mathcal{C}_{//} + 1{,}07\ \mathcal{C}_\perp = -\ 3{,}2 \text{ kHz} \qquad \text{(V.46)}$$

Les solutions se situent à l'intersection de cette droite et des ellipses précédentes. Sur la figure V.5 on remarque que les points d'intersection des ellipses et de la droite d'équation (V.46) se situent dans la région d'intersection des ellipses entre elles. Ceci permet de choisir le signe des deux constantes :

$$\mathcal{C}_\perp = -\ (0{,}6 \pm 0{,}4) \text{ kHz}$$
$$\mathcal{C}_{//} = -\ (2{,}4 \pm 0{,}5) \text{ kHz}$$

Ce genre de détermination n'ayant pas encore été effectué dans le cas du silicium 29 nous ne disposons pas d'éléments de comparaison. Remarquons cependant que l'ordre de grandeur obtenu pour ces constantes est un peu supérieur aux valeurs observées pour le carbone 13 dans le tétrachlorure de carbone.

Ainsi l'étude de la relaxation du silicium 29 /41/ dans des molécules simples permet-elle une investigation intéressante des mouvements moléculaires par le biais de l'interaction de spin-rotation.

BIBLIOGRAPHIE Chapitre V

/1/ N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND Phys. Rev. 79, 679, (1948)

/2/ N.F. RAMSEY "Molecular Beams" Oxford U.P. Londres (1956)

/3/ a W.H. FLYGARE J. Chem. Phys. 41, 793, (1964)

b R.A. BONHAM et T.G. STRAND ibid 40, 3447, (1964)

c W.H. FLYGARE et J. GOODISMAN ibid 49, 3122, (1968)

d C. DEVERELL Mol. Phys. 18, 319, (1970)

/4/ P.S. HUBBARD Phys. Rev. 131, 1155, (1963)

/5/ W.T. HUNTRESS Jr J. Chem. Phys. 48, 3542, (1968)
J. Phys. Chem. 73, 103, (1969)

/6/ G.P. JONES, D.C. DOUGLASS et D.W. Mc CALL Rev. Sc. Instrum. 36, 1640, (1965)
D.C. DOUGLASS et D.W. Mc CALL J. Phys. Chem. 62, 1102, (1958)

/7/ A. GIERER et K. WIRTZ, Zeit. Naturf. 8A, 532, (1953)

/8/ K.T. GILLEN et J.H. NOGGLE J. Chem. Phys. 53, 801, (1970)

/9/ J. TIMMERMANS "Physico-Chemical constants of pure organic compounds" Elsevier Amsterdam (1950)

/10/ A. BRIGUET, J.C. DUPLAN, D. GRAVERON-DEMILLY et J. DELMAU Mol. Phys. 28, 177 (1974)

/11/ D.E. DRAIN Proc. Phys. Soc. London 62A, 301, (1949)

/12/ I. SOLOMON C.R. Ac. Sc. Paris, 248, 92, (1959)
T.C. FARRAR "Pulse and Fourier Transform N.M.R." Academic Press (1971)

/13/ J.H. STRANGE et R.E. MORGAN J. Phys. C 3, 1999, (1970)

/14/ A. ABRAGAM "Les principes du magnétisme nucléaire", P.U.F. (1961)

/15/ H.O. HOOPER et P.J. BRAY J. Chem. Phys., 33, 334, (1960)

/16/ W. DIETRICH et R. KOSFELD Zeit. Naturf., 22a, 1209, (1969)
DINESH et M.T. ROGERS Chem. Phys. Letters, 12, 352, (1971)

/17/ E. BRAUER "Handbuch der Anorganischem präparativen Chemie" Band I Stuttgart (1960)

/18/ G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, P.C. JULIANO et T.D. MITCHELL J. Magn. Res. 8, 399, (1972)
et J. Am . Chem. Soc. 95, 3445, (1973)

/19/ R. FREEMAN et S. WITTEKOEK J. Magn. Res. 1, 238, (1969)

/20/ J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN
"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"
Mc Graw Hill (1959).

/21/ G.J. LONG et A.G. MORITZ Mol. Phys. 15, 439, (1969)
M.J.C. YEH, R.G. TSCHUDIN, D.N. LINCOLN et E. LUSTIG
J. Magn. Res. 10, 238, (1973)

/22/ E. HILTEBRAND, B. BORCARD, R. SECHEHAYE, C. PIRON et G.J. BENE
C.R. Ac. Sc. Paris 278, 243, (1974)

/23/ J.S. BLICHARSKI Acta Phys. Polonica A41, 223 (1972)

/24/ R.G. GORDON J. Chem. Phys. 44, 1830, (1966)

/25/ K.T. GILLEN, D.C. DOUGLASS, M.S. MALMBERG et A.A. MARYOTT
J. Chem. Phys., 57, 5170, (1972)

/26/ J.G. POWLES et J.D. NEALE Proc. Phys. Soc. London 77, 737,
(1961) et 78, 377, (1961)
J.G. POWLES, M. RHODES et J.H. STRANGE Mol. Phys., 11, 515,
(1966)
D.W. AKSNES, M. RHODES et J.G. POWLES ibid 14, 333, (1968)

/27/ Voir la remarque en référence /18/ de notre référence /8/

/28/ J.HOMER, A.R. DUDDLEY et W.R. Mc WHINNIE
J. Chem. Soc. (Chem Comm) p. 893 (1973)

/29/ C.M. HUGGINS et D.R. CARPENTIER Can. J. Chem. 36, 238, (1958)

/30/ A.A. MARYOTT, M.S. MALMBERG et K.T. GILLEN, Chem. Phys.
Letters, 25, 169, (1974)

/31/ D. WALLACH et W.T. HUNTRESS Jr, J. Chem. Phys. 50, 1219,(1969)

/32/ D.K. GREEN et J.G. POWLES Proc. Phys. Soc. 85, 87, (1965)

/33/ W.B. MONIZ et H.S. GUTOWSKY J. Chem. Phys. 38, 1155, (1963)

/34/ H. SHIMIZU J. Chem. Phys. 37, 765, (1962) et 40, 754, (1964)

/35/ K.T. GILLEN J. Chem. Phys. 56, 1573, (1972)

/36/ Von H. MARSMANN Chem. Zeit. 97, 128, (1973)

/37/ J.E.O.L. Ltd, Communication privée

/38/ A.A. MARYOTT, T.C. FARRAR et M.S. MALMBERG, J. Chem. Phys.
54, 64, (1971)

/39/ T.C. FARRAR, A.A. MARYOTT et M.S. MALMBERG, Ann. Rev. Phys.
Chem. 23, 193, (1972)

/40/ H.J. BENDER et M. ZEIDLER Ber. Buns. Phys. Chem. 75, 236, (1971)

/41/ K.T. GILLEN, J.H. NOGGLE et T.K. LEIPERT Chem. Phys. Letters
17, 505, (1972)

C O N C L U S I O N

L'objectif qui nous avait été fixé était de réaliser des mesures de relaxation en haute résolution afin d'en déduire des informations relatives aux mouvements moléculaires en milieu liquide.

A cet effet nous avons mis au point des méthodes impulsionnelles à base de modulation audiofréquence qui permettent d'étudier la relaxation de façon sélective, sur un spectromètre à ondes continues. Les appareillages construits permettent de mesurer T_1 et T_2, de réaliser des expériences d'effets Overhauser transitoires, d'effectuer des découplages homonucléaires aussi bien qu'hétéronucléaires. Faute de pouvoir étudier sur notre spectromètre des noyaux autres que l'hydrogène nous avons tiré le plus grand parti de son couplage avec des isotopes peu abondants ^{13}C, ^{29}Si, ^{77}Se, ceci nous a amené à mettre au point des dispositifs d'accumulation qui permettent des études sur des satellites isotopiques de très faible intensité. Le développement des techniques expérimentales que nous avons élaborées va actuellement vers une automatisation plus grande et plus efficace.

Il est relativement facile de mesurer la vitesse de relaxation d'une raie, il est plus difficile de déterminer quel est le mécanisme de relaxation prédominant et les difficultés sont grandes lorsqu'il s'agit de chiffrer l'apport d'un mécanisme de relaxation donné. Or, ce n'est qu'une fois ce dernier problème résolu que la relaxation devient une méthode de choix pour l'étude des mouvements moléculaires. Les méthodes usuellement employées pour séparer les mécanismes dans la relaxation d'une espèce nucléaire reposent essentiellement sur des études en fonction de la température. Grâce aux possibilités que nous offrait l'effet isotopique et grâce à l'ensemble des moyens de mesure dont nous nous étions dotés nous avons pu résoudre ce problème sinon dans tous les cas, du moins pour des molécules judicieusement choisies. Ceci nous a permis de déterminer les temps de corrélation du mouvement de réorientation du chloroforme, du bromoforme, du trichlorosilane et du phényl-sélénol. Dans le cas du trichlorosilane l'étude réalisée a été suffisamment fine pour permettre de préciser les temps de corrélation

associés aux mouvements autour des axes principaux du tenseur d'inertie. Ainsi cette étude permet-elle de tester les différents modèles théoriques proposés pour expliquer la diffusion des liquides. Il s'agit là d'une information extrêmement précieuse si l'on songe à la difficulté qu'il y a pour l'expérimentateur à apporter au théoricien des données sur le mouvement individuel des molécules.

Etant donné les propriétés physiques et chimiques du silicium 29, nous pensons que cet isotope devrait être promis à un brillant avenir dans ce type d'étude. Aussi sommes nous particulièrement impatients de réaliser des mesures directes sur cet isotope grâce à un spectromètre à transformée de Fourier.

TABLE DES MATIERES

Introduction 1

I. THEORIE GENERALE DES PHENOMENES DE RELAXATION NUCLEAIRE. 3

I.1. Formalisme 3
I.1.1. Equations de Redfield
I.1.2. Equations de Bloch-Noggle

I.2. Relaxation d'un spin $\frac{1}{2}$ 9
I.2.1. Passage lent
I.2.2. Régime transitoire
I.2.3. Influence des inhomogénéités du champ directeur H_o
I.2.4. Evolution libre. Cas de la saturation

I.3. Relaxation d'un système de plusieurs spins 16
I.3.1. Régime stationnaire : Effets Overhauser permanents
I.3.2. Régime transitoire
I.3.3. Evolution libre

Appendice : Calcul de l'effet Overhauser dans le cas d'un système de deux spins. 24

Bibliographie. 27

II. ETUDE DE LA RELAXATION EN HAUTE RESOLUTION
COMBINAISON DES METHODES CONTINUES ET IMPULSIONNELLES 29

II.1. Principe des dispositifs d'étude 30
II.1.1. Modulation et détection
II.1.2. Mesure du champ H_1
II.1.3. Méthodes d'études de la relaxation

II.2. Réalisation des montages expérimentaux 42
II.2.1. Fonctionnement général du spectromètre
II.2.2. Schéma des expériences
II.2.3. Séquences d'impulsions
II.2.4. Dispositifs utilisés

II.3. Discussion : Avantages comparés de la méthode impulsionnelle et de la méthode continue 48
II.3.1. Utilisation de la hauteur de raie pour mesurer M_z
II.3.2. Possibilités et limitation de la méthode

Bibliographie. 53

III. CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION EN MILIEU LIQUIDE 55

III.1. Les différents mécanismes de relaxation 55
III.1.1. Interactions dipolaires magnétiques nucléaires
III.1.2. Interactions aléatoires de type Zeeman
III.1.3. Interactions créées par des gradients de champ électrique
III.1.4. Interaction de spin-rotation

III.2. Relaxation et mouvements moléculaires 62
III.2.1. Diffusion translationnelle ou "self-diffusion"
Application au calcul des temps de relaxation d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$
III.2.2. Diffusion rotationnelle ou réorientation des molécules
Application au calcul des temps de relaxation des noyaux de spin $\frac{1}{2}$
Application au calcul des temps de relaxation de spin-rotation des noyaux de spin $\frac{1}{2}$
III.2.3. Discussion. Limite du modèle classique de diffusion

III.3. Matrice de relaxation pour deux spins couplés scalairement 78
III.3.1. Hypothèse de non cohérence des interactions
III.3.2. Relaxation combinée d'un système de deux noyaux
III.3.3. Matrice de relaxation spin-milieu pour deux spins A et X dans une molécule de type AX (Y) n.
III.3.4. Discussion de l'hypothèse de non cohérence des interactions

Appendice : Matrice de relaxation spin-milieu et temps de relaxation spin-spin dans un système AB. Approximation AX. 90

Bibliographie. 95

IV. SEPARATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION A PARTIR DE L'EFFET ISOTOPIQUE 97

IV.1. Effet isotopique et effet Overhauser permanent 100
IV.1.1. Calcul des effets Overhauser homonucléaires permanents
IV.1.2. Mise en évidence de la matrice des mécanismes de relaxation

IV.2. Effet isotopique dans les phénomènes transitoires 103
IV.2.1. Evolution libre des raies d'un système AX
IV.2.2. Evolution de l'intensité des raies après différentes perturbations initiales
IV.2.3. Analyse des différentes situations possibles
IV.2.4. Analyse des évolutions par la méthode des vitesses initiales
IV.2.5. Erreurs inhérentes aux méthodes d'inversion - observation

IV.3. Expériences mettant en jeu le rôle des différents mécanismes de relaxation 116
IV.3.1. Conditions expérimentales
IV.3.2. Résultats et discussions
IV.3.2.1. Chloroforme
IV.3.2.2. Bromoforme
IV.3.2.3. Phényl-selenol
IV.3.2.4. Trichlorosilane

IV.4. Conclusion 143

Bibliographie. 147

V. MOUVEMENTS DE LA MOLECULE Si H Cl_3 EN MILIEU LIQUIDE 149

V.1. Propriétés de la molécule de Si H Cl_3 150

V.2. Etude expérimentale 154
V.2.1. Mesures de T_1 et T_2
V.2.2. Relaxation du chlore 35

V.2.3. Relaxation du deutérium dans la molécule Si D Cl_3

V.2.4. Effet isotopique - détermination de $(T_1)_{^{29}Si}$

V.3. Double résonance hétéronucléaire $\{^{35}Cl\}$ - ^{1}H dans le trichlorosilane 162

V.3.1. Temps de relaxation de ^{35}Cl sous irradiation

V.3.2. Expérience de découplage hétéronucléaire $\{^{35}Cl\}$ - ^{1}H

V.3.3. Résultats et discussions

V.4. Interprétation des résultats expérimentaux à partir des modèles de mouvements moléculaires 172

V.4.1. Relaxation inter - et intra-moléculaire d'origine dipolaire dans la relaxation du proton et du silicium 29

V.4.2. Anisotropie de réorientation de Si H Cl_3

V.4.3. Diffusion rotationnelle et effets d'inertie dans Si H Cl_3

V.4.4. Interaction de spin-rotation du silicium

Bibliographie. 191

Conclusion. 193

Vu :

Les membres du Jury,

MM. J. JANIN

P. GRIVET

G. RAOULT

G.J. BENE

J. DELMAU

Vu et approuvé :

Le Directeur de l'U.E.R. de Physique

R. UZAN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 Septembre 1974

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOIDIN